



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Antero Saari

FERROELEKTRISTEN NANORAKENTEIDEN EPÄLINEAARISET OPTISET OMINAISUUDET

Diplomityö

Tarkastaja ja aihe hyväksytty luonnontieteiden
ja ympäristötekniikan tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 3.3.2010

Tarkastaja: Prof. Martti Kauranen

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

SAARI, ANTERO: Ferroelektristen nanorakenteiden epälineaariset optiset ominaisuudet

Diplomityö, 64 sivua, 0 liitesivua

Kesäkuu 2010

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Työn tarkastaja: professori Martti Kauranen

Avainsanat: Epälineaarinen optiikka, superhila, taajuudenkahdennus, susceptibiliteettitensori

Epälineaarisisessa optiikassa tutkitaan ilmiöitä, joissa voimakas optinen kenttä muuttaa aineen optisia ominaisuuksia. Näissä tapauksissa ilmiöiden voimakkuudet eivät riipu kentästä lineaarisesti, vaan tarkasteluun on otettava mukaan kentän korkeampia potensseja. Taajuudenkahdennus on epälineaarinen optinen ilmiö, jossa aineeseen saapuva sähkömagneettinen säteily muodostaa aineessa alkuperäiseen nähden kaksinkertaisella taajuudella värähtelevää säteilyä. Taajuudenkahdennus voi tapahtua vain aineessa, joka ei ole keskeissymmetrinen. Tämän takia taajuudenkahdennus on erittäin hyvä työkalu rajapintojen tutkimiseen.

Tässä työssä tutkittiin taajuudenkahdennuksen avulla ferroelektristen nanorakenteiden epälineaarisia optisia ominaisuuksia. Tutkittavissa näytteissä oli vuorottelevina ohuina kerroksina bariumtitanaattia ja strontiumtitanaattia. Tällaista kahdesta tai useammasta aineesta koostuvaa vuorottelevaa kerrosrakennetta kutsutaan superhilaksi. Superhiloilla on jaksollisuutta sekä kerrosten sisäisessä rakenteessa että kerrosten muodostamassa rakenteessa, ja niiden ominaisuudet saattavat poiketa huomattavasti kerrosmateriaalien ominaisuuksista. Työn näytteet on valmistettu Oulun yliopiston mikroelektroniikan ja materiaalfysiikan laboratoriossa.

Työn alussa esitellään lineaarisen ja epälineaarisen optiikan perusteita painottaen työn kannalta oleellisia asioita. Mittaukset-luvussa käsitellään työn mittauksissa käytetty koejärjestely sekä näytteille tehdyt erilaiset mittaukset. Näytteet-luvussa esitellään työssä tutkitut näytteet ja käydään läpi työhön liittyvää aiempaa tutkimusta. Tulokset-luvussa esitetään mittauksissa saadut tulokset ja niistä tehty analyysi. Lopuksi Yhteenveto-luvussa kootaan työn avainasiat ja tärkeimmät johtopäätökset.

Työn tutkimus osoitti selvästi, että superhilarakenne vaikuttaa näytteiden epälineaarisiiin optisiin ominaisuuksiin. Jokainen superhila tuotti huomattavasti vahvemman taajuuskahdennetun signaalin kuin niissä olevien aineiden määrät antavat olettaa. Lisäksi superhilaran kerrospaksuudella havaittiin olevan merkitystä näytteen tuottaman taajuuskahdennetun signaalin voimakkuuteen. Työssä pyrittiin myös selvittämään näytteiden avaruudellinen pisteryhmä ja tutkimaan toisen asteen susceptibiliteettitensorin muotoa. Näytteen pisteryhmä saatiin rajattua kolmeen lähes ekvivalenttiin vaihtoehtoon. Tensorikomponenteille saatiin määritettyä karkea arvio, mutta lisää tutkimusta tarvitaan tarkempien tulosten saamiseksi. Myös tarkempi tutkimus näytteiden ominaisuuksista, kuten homogeenisuudesta, on tarpeen jotta tuloksista voidaan tehdä luotettavampia johtopäätöksiä.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

SAARI, ANTERO: Nonlinear Optical Properties of Ferroelectric Nanostructures

Master of Science Thesis, 64 pages, 0 appendix pages

June 2010

Major: Engineering Physics

Examiner: professor Martti Kauranen

Keywords: Nonlinear optics, superlattice, second-harmonic generation, susceptibility tensor

Nonlinear optics is a branch of physics which studies interactions of light and matter where light is so intense that it changes the properties of the matter. In nonlinear optics, interactions do not depend linearly on the strength of the applied optical field but higher-order terms have to be considered. Second-harmonic Generation (SHG) is an optical process in which fundamental electromagnetic radiation that arrives to the media generates new radiation at twice as high frequency. SHG is sensitive to interfaces and is therefore used in studying surfaces and thin films.

In this study, nonlinear properties of ferroelectric nanostructures were investigated with SHG. The samples consisted of varying layers of barium- and strontium titanate. Such periodic structures of two or more materials are known as superlattices. The properties of the superlattices can be very different from those of the materials it consists of. The samples were manufactured at the Microelectronics and Materials Physics Laboratory of the University of Oulu.

The first part of this study presents briefly the basics of the linear and nonlinear optics. The measurement setup and all the measurement types used in this study are covered with an explanation why the certain measurements were made. Next, the samples and their properties are introduced along with an overview to the past research related to this study's topic. Results and their discussion are presented in the same context emphasizing the comparison between the samples. Finally, the most important results and conclusions are put together.

The measurements showed clearly that the superlattice structure can affect the nonlinear optical properties of the sample. Each of the superlattice samples investigated in this study generated much stronger second-harmonic signal than the amount of the materials in the sample would suggest. Also, the thickness of the superlattice layers was perceived to have an effect on the strength of the observed second-harmonic signal.

Another goal of this study was to find out the point group of the sample along with the general form of the second-order susceptibility tensor. The point group was limited to three nearly equivalent alternatives. A rough estimate for the relative magnitudes of the nonzero tensor components was obtained, but more research is needed in order to achieve more precise results. Also, more information of the properties of the samples, for example their homogeneity, is needed in order to be able to draw more reliable conclusions.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan laitoksen optiikan tutkimuslaboratoriossa. Työn ohjaajana ja tarkastajana toimi Professori Martti Kauranen. Työssä tutkitut näytteet valmistettiin Oulun yliopiston mikroelektroniikan ja materiaalfysiikan laboratoriossa.

Haluan kiittää ohjaajaani ja työn tarkastajaa Martti Kaurasta hänen kiinnostuksestaan työtä kohtaan, lukuisista neuvoista ja rehellisestä palautteesta, sekä äärimmäisen joustavista aikatauluista. Lisäksi haluan kiittää Hannu Husua vastauksista lukemattomiin kysymyksiin, joita hänen eteensä kannoin. Kiitän Valteri Saarta, Samuel Teiniä ja Sini Rintalaa vapaaehtoisesta oikoluvusta. Ilman teitä monet pilkut olisivat jääneet puuttumaan. Kiitokset Henna Pietariselle ja Goëry Gentylle avusta mittauksissa ja tulosten tarkastelussa.

Kiitokset puolisololleni Sini Rintalalle jaksamisesta ja siitä, ettei työ vallannut kotiamme, sekä ihanalle tyttärellemme Iltalle siitä, ettei työ vallannut liiaksi myöskään päätäni. Kiitän koko optiikan laboratorion väkeä mahtavasta työilmapiiristä. Tällaista työpaikkaa en usko muualta löytäväni.

En voi vieläkään uskoa kuinka nopeasti kuusi vuotta TTY:llä kului; toisinaan tuntui, että liiankin nopeasti. Kaikelle on kuitenkin aikansa, ja jokaisen jakson elämässä on joskus päätyttävä. Tämä oli minun opiskeluni aika. Nyt minun on aika lopulta saattaa se päätökseen ja suunnata elämässäni kohti uusia haasteita.

*”Tie vain jatkuu jatkumistaan,
ovelta mistä sen alkavan näin.
Nyt se on kaukana edessä päin,
jos voin, sitä joudun seuraamaan
jaloin uupunein vaeltaen.
Kunnes se taas tien suuremman kohtaa,
paikassa johon moni polku johtaa.
Mihin sitten? Tiedä en.”*

– J.R.R. Tolkien (Suom. Panu Pekkanen)

SISÄLLYS

1. Johdanto	1
2. Optiikka	3
2.1 Maxwellin yhtälöt	4
2.2 Polarisaatio	6
3. Epälineaarinen Optiikka.....	8
3.1 Epälineaarisen optiikan perusteita	8
3.2 Epälineaariset optiset ilmiöt	9
3.3 Epälineaarinen susceptibiliteettitensori	12
3.4 Susceptibiliteetti ja symmetria taajuudenkahdennuksessa	13
3.5 Avaruudelliset pisteryhmät.....	16
3.6 Koordinaattivalinnat	17
3.7 Susceptibiliteetin määrittäminen	18
4. Mittaukset	20
4.1 Mittausjärjestely	20
4.2 Suoritetut mittaukset.....	25
5. Näytteet.....	29
5.1 Ferroelektrisyys.....	29
5.2 Superhila	30
5.3 Bariumtitanaatti (BTO).....	31
5.4 Strontiumtitanaatti (STO).....	32
5.5 Bariumtitanaatti-strontiumtitanaatti –superhila.....	33
5.6 Aiempaa tutkimusta.....	34
5.7 Työssä tutkitut näytteet.....	35
6. Tulosten käsittely	36
6.1 Taajuuskahdennetun signaalin voimakkuus	36
6.2 Isotrooppisuusmittaukset	39
6.3 Polarisaatiomittaukset	42
6.4 Pisteryhmän selvitys	46
6.5 Epäisotrooppisen signaalin tutkiminen.....	48
6.6 Susceptibiliteettitensorikomponenttien määrittäminen.....	53
7. Yhteenveto	59
Lähteet	61

TERMIT JA LYHENTEET

Tavalliset suureet on tässä työssä merkitty kursiivilla ja matemaattisella fontilla (esim. *c*), ja vektorisuureet on lihavoitu (esim. ***F***). Kreikkalaiset kirjaimet on kuitenkin aina jätetty muutoilematta.

Termit ja Symbolit

<i>c</i>	Valon tyhjiönopeus
<i>t</i>	Aika
<i>D</i>	Sähköinen siirtymä
<i>B</i>	Magneettivuon tiheys
<i>E</i>	Sähkökentän voimakkuus
<i>H</i>	Magneettikentän voimakkuus
<i>J</i>	Virrantiheys
<i>ρ</i>	Varaustiheys
$\nabla \cdot$	Divergenssi
$\nabla \times$	Roottori
ω	Kulmataajuus
<i>P</i>	Polarisaatio
χ_e	Sähköinen susceptibiliteetti
E_x	Sähkökentän komponentti
ε	Vaihe-ero
<i>s, p</i>	Valon lineaariset polarisaatiosuunnat
θ	Tulokulma
<i>X</i>	Matka
<i>F</i>	Voima
<i>k</i>	Jousivakio
$k^{(n)}$	Kertaluvun n epälineaarinen jousivakio
$\chi^{(n)}$	Kertaluvun n susceptibiliteetti
$P^{(n)}$	Kertaluvun n polarisaatio
$\chi_{ijk}^{(2)}$	Susceptibiliteettitensorikomponentti
\hat{e}_s, \hat{e}_p	Polarisaation yksikkövektorit
T_c	Curie-lämpötila

Lyhenteet

SHG	Taajuudenkahdennus (engl. <i>second-harmonic generation</i>)
SFG	Summataajuuden synnyttäminen (engl. <i>sum-frequency generation</i>)
DFG	Erotustaajuuden synnyttäminen (engl. <i>difference-frequency generation</i>)
OR	Optinen tasasuuntaus (engl. <i>optical Rectification</i>)
THG	Kolmannen harmonisen synnyttäminen (engl. <i>third-harmonic generation</i>)
FWM	Neliaaltosekoitus (engl. <i>four-wave mixing</i>)
PLD	pulssilaserkerrostus (engl. <i>pulsed laser deposition</i>)
BTO	Bariumtitanaatti
STO	Strontiumtitanaatti

1. Johdanto

Optiikka on hyvin vanha tieteenala. Optiikassa tutkitaan valon käyttäytymistä ja sen vuorovaikutusta materian kanssa. Vanhimmat valon käsittelyyn tarkoitetut välineet ovat peräisin ajalta tuhansia vuosia ennen ajanlaskun alkua. Näiden välineiden voidaan katsoa olleen ensiaskeleita optisen teknologian kehityksessä. Optinen teknologia on kehittynyt huimasti tuhansien vuosien aikana. Silti antiikin optiset komponentit, peilit ja linssit, ovat yhä tärkeässä osassa optiikan tutkimusta. Tämä kuvastaa optiikan vahvoja ja pitkiä perinteitä ihmisiä kiinnostavana tieteenalana.

Optiikka kuuluu nykyäänkin tieteen terävimpään kärkeen. Kiitos tästä kuuluu erityisesti laserin keksimiselle vuonna 1960 (Maiman 1960). Laser tarjoaa optiikan tutkimukselle täydellisen valonlähteen. Laservalo koostuu yhdestä aallonpituudesta (eli on monokromaattista) ja laservalon jokainen osa on samassa värähtelyn vaiheessa (eli laservalo on koherenttia). Lisäksi laservalo on hyvin tarkasti suuntautunutta, joten lasersäde hajaantuu hyvin vähän edetessään. Näiden ominaisuuksien ansiosta optiikan tutkimuksessa voidaan käyttää valoa, jonka ominaisuudet tunnetaan tarkasti. Optiikan tutkimus on hyvin tärkeä tieteenala, sillä nykyaikainen tiedonsiirto perustuu erittäin voimakkaasti lasereihin. Lisäksi lasereita käytetään lukemattomissa äärimmäistä tarkkuutta vaativissa tehtävissä, kuten lääketieteessä ja teollisuudessa (Svelto 1998).

Perinteisestä lineaarisesta optiikasta poiketen epälineaarinen optiikka on erittäin nuori tieteenala. Vasta laserin keksiminen tarjosi riittävän voimakkaan valonlähteen, jotta epälineaarisia optisia ilmiöitä voitiin kokeellisesti havaita. Epälineaarisessa optiikassa tutkitaan ilmiöitä, joissa hyvin voimakas valo vuorovaikuttaa aineen kanssa siten, että aineen vaste valon sähkökenttään ei ole lineaarista. Voimakkaan valon vaikuttaessa väliaineen optisiin ominaisuuksiin voidaan havaita monia erilaisia epälineaarisia ilmiöitä. Eräs näistä ilmiöistä on vuonna 1961 (Franken et al. 1961) havaittu taajuudenkahdennus eli toisen harmonisen synnyttäminen. Taajuudenkahdennuksessa aineeseen tuleva valo synnyttää aineessa alkuperäiseen valoon nähden kaksinkertaisella taajuudella värähtelevän polarisaation. Tämä polarisaatio toimii lähteenä uudelle valolle, jonka taajuus on alkuperäiseen nähden kaksinkertainen, ja siten sen aallonpituus on puolittunut. Muita epälineaarisia ilmiöitä ovat muun muassa kolmannen harmonisen synnyttäminen ja kaksifotoniabsorptio. (Boyd 2003)

Aineen kykyä vuorovaikuttaa epälineaarisesti valon kanssa kuvataan sen epälineaarisella susceptibiliteettitensorilla. Aineessa tapahtuvat ilmiöt voidaan jakaa eri kertalukuihin. Lineaarisen optiikan ilmiöt ovat ensimmäistä kertalukua, kun taas

epälineaarinen optiikka tutkii korkeampien kertalukujen ilmiöitä. Epälineaarissa optiikassa ollaan usein kiinnostuneita toisen asteen ilmiöistä, kuten tässä työssä tutkitusta taajuudenkahdennuksesta. Aineen symmetriaominaisuudet määräävät, mitkä toisen kertaluvun epälineaarisen susceptibiliteettitensorin komponentit ovat nolasta poikkeavia.

Kaikki toisen kertaluvun epälineaariset ilmiöt vaativat, että aine ei saa olla keskeissymmetrinen (Boyd 2003). Tämä on hyvin voimakas ehto ja rajoittaa huomattavasti niiden materiaalien määrää, joista toisen kertaluvun epälineaarisia ilmiöitä voidaan havaita. Aineen makroskooppinen keskeissymmetria rikkoutuu luonnollisesti rajapinnoilla. Koska rajapinta rikkoo keskeissymmetrian, on taajuudenkahdennus äärimmäisen hyvä työkalu pintojen ja ohutkalvojen tutkimiseen (Guyot-Sionnest et al. 1986; Shen 1994).

Tässä työssä tutkittiin taajuuskahdennuksen avulla näytteitä, joissa oli vuorottelevin kerroksin kahta eri ainetta, barium- ja strontiumtitanaattia. Tällaista kerrosrakennetta kutsutaan superhilaksi. Näytteiden kesken eroja oli kerrospaksuuksissa ja koko näytteiden paksuuksissa. Lisäksi työssä käytettiin vertailunäytteinä puhtaasti yhdestä aineesta valmistettuja ohutkalvonäytteitä. Taajuuskahdennuksen kannalta näytteet olivat erityisen mielenkiintoisia siksi, että strontiumtitanaatti on vapaana kiderakenteeltaan keskeissymmetrinen. Tämä tarkoittaa, että havaitut muutokset näytteiden epälineaarissa optisissa ominaisuuksissa ovat erikoislaatuisten superhilarakenteen aikaansaamia.

Tämä työ jakautuu seitsemään lukuun: johdanto, optiikka, epälineaarinen optiikka, mittaukset, näytteet, tulokset ja johtopäätökset. Työn alussa käydään läpi sen teoreettinen perusta. Tähän kuuluvat lineaarisen ja epälineaarisen optiikan perusteet sekä lyhyt tutustuminen aineiden symmetriaominaisuuksiin ja avaruudellisiin pisteryhmiin. Ensimmäisen osuuden lopussa esitetään ja perustellaan työssä käytetyt suunta- ja koordinaattivalinnat.

Seuraavaksi esitellään mittauksissa käytetty koejärjestely ja sen tärkeimmät komponentit. Näytteille tehdyt erilaiset mittaukset ja niiden vaikutukset käytettävään koejärjestelyyn käydään läpi. Tässä osassa esitellään työssä tutkitut näytteet lähtien näyteaineiden ja tutkittavan superhilarakenteen yleisistä ominaisuuksista. Lopuksi tehdään vielä katsaus tutkitun kaltaisista näytteistä aiemmin tehtyyn tutkimukseen.

Työn viimeisessä osuudessa esitetään mittauksissa saadut tulokset ja niiden jatkokäsittely. Mittaustuloksia analysoidaan ja verrataan aiheesta aiemmin tehtyyn tutkimukseen. Tässä osassa esitetään myös työn tulosten pohjalta tehdyt johtopäätökset. Sitten esitellään työhön liittyviä parannusehdotuksia sekä mahdollisia jatkotutkimuskohteita. Viimeisessä luvussa kerrataan työn avainkohdat ja esitetään työn tuloksista tehdyt johtopäätökset.

2. Optiikka

Valo on tärkeä osa jokapäiväistä elämäämme. Näkö, valoa havaitseva aistimme, on aisteistamme se, jota eniten käytämme ja johon eniten luotamme. Ehkä tämän vuoksi ihmiset ovat olleet kautta aikojen kiinnostuneita mahdollisuuksista manipuloida valoa. Vanhimmat todisteet valon käsittelyyn käytetyistä välineistä ovat löytyneet Egyptistä, jossa tutkijoiden kaivauksissa paljastui täydellisessä kunnossa säilynyt peili, joka oli peräisin noin vuodelta 1900 ennen ajanlaskun alkua. Antiikin kreikkalaiset puolestaan täyttivät lasisia palloja vedellä, jotta nämä toimisivat linssinä. Tämänkaltaisia keksintöjä voidaan pitää ensiaskeleina optisen teknologian kehityksessä. (Hecht 1998)

Optiikka on tieteenhaara, joka tutkii valon ominaisuuksia, käyttäytymistä sekä vuorovaikutusta aineen kanssa. Vanhimmat optiset sovellukset keskittyivät manipuloimaan valon yksinkertaisimpia ominaisuuksia, kuten valonsäteen kulkusuuntaa peilien avulla ja sädekimpun divergenssiä hajottavien ja kokoavien linssien avulla. Linssit tarjosivat mahdollisuuden tutkia myös toisenlaista valon ja aineen vuorovaikutusta. Jo antiikin kreikan kirjallisuudesta löytyy mainintoja polttolasista, eli kokoavasta linssistä joka on tarkoitettu tulen sytyttämiseen.

Rooman imperiumin luhistumisen jälkeen tieteellinen kehitys Euroopassa pysähtyi pitkäksi aikaa. Vasta vuoden 1200 aikoihin Eurooppa koki seuraavat edistysaskeleet optisen tutkimuksen saralla, kun Arabiassa kehitetyt heijastumlaki sekä pallomaisten peilipintojen ja ihmissilmän tutkimukset käännettiin latinan kielelle. Näiden avulla alettiin kehittää ideaa näön korjaamisesta linssillä sekä erilaisten peilien ja linssien yhdistämisestä optisiksi laitteiksi.

Optisen tekniikan kehittyessä osa tutkijoista alkoi enenevässä määrin kiinnittää huomiota tärkeään kysymykseen, joka oli yhä vailla vastausta: mitä valo oikeastaan on? Tätä kysymystä pohti muun muassa sir Isaac Newton, joka tutkimuksissaan havaitsi muun muassa valkoisen valon koostuvan eri väreistä. Hän pohti myös valon syvintä olemusta. Oliko se hiukkasluontoista, pienistä osista koostuvaa virtaa, vai oliko se aaltoja kaikkialle tunkeutuvassa aineessa, eetterissä?

Vastaus tähän kysymykseen esitettiin vasta paljon myöhemmin, kun Niels Bohr 1920-luvulla esitteli niin sanotun komplementaarisuuden teorian, jonka mukaan oliolla voi olla eri tilanteissa ristiriitaisia ominaisuuksia; valolla tämän teorian mukaan voi olla sekä aalto- että hiukkasluonnetta. Tämä teoria mullisti näkemyksen valosta ikuisiksi ajoiksi. Bohrin teorian mukaan valo oli sekä sähkömagneettista aaltoliikettä että tyhjiössä vakionopeudella liikkuvia lepomassattomia hiukkasia, fotoneita. Tämä valon

duaalinen luonne on auttanut fyysikoita selittämään monia valon käyttäytymiseen liittyviä ongelmia. Yksi näistä ongelmista oli valosähköinen ilmiö, jonka havaitsi ensimmäisenä Heinrich Hertz, mutta sen kykeni selittämään vasta Albert Einstein, joka sai aiheesta myös fysiikan Nobel-palkinnon vuonna 1921 (Young & Freedman 1983).

Valosähköisessä ilmiössä toiseen kahdesta varatusta levystä kohdistetaan valoa. Valon taajuuden ollessa riittävän suuri, elektroni irtoaa ja siirtyy levyltä toiselle helpommin, kuin tapauksessa, jossa levyihin joihin ei kohdisteta valoa. Klassiselle teorialle tämä ilmiö oli ongelma, sillä sen mukaan valon olisi pitänyt irrottaa elektroneja taajuudesta riippumatta, jos intensiteetti olisi riittävän suuri. Kokeet kuitenkin osoittivat, että liian pienitaajuinen säteily ei kyennyt irrottamaan elektroneja. Einstein selitti ilmiön Max Planckin kvanttiteorian avulla, olettamalla että säteily absorboituu aineeseen kvanteina, joiden energia on verrannollinen säteilyn taajuuteen. Tämä teoria tuki havaittua tulosta. Jos säteilyn kvantin, fotonin, energia ei riittänyt elektronin irrottamiseen, ei valon intensiteetin kasvattaminen muuttanut tilannetta mitenkään.

Einsteinin selitys valosähköiselle ilmiölle tehtiin ennen Niels Bohrin komplementaarisuuden teoriaa, eikä Einstein ajatellut esittämänsä sähkömagneettisen säteilyn kvanttia valon hiukkasmuotona. Vaikka kokeet tukivat Einsteinin selitystä valon kvanteista, selitystä ei hyväksytty nopeasti. Selitys oli nimittäin ristiriidassa James Maxwellin kuuluisien sähkömagneettista säteilyä kuvaavien yhtälöiden kanssa, sillä niissä energia oletetaan jatkuvasti jakautuneeksi. Optiikassa Maxwellin lait ovat kuitenkin yleisesti käytössä, sillä ne pätevät makroskooppisessa mittakaavassa, ja ne mallintavat sähkömagneettisia ilmiöitä niiltä osin kun kuvaamiseen ei tarvita kvanttimekaniikka.

2.1 Maxwellin yhtälöt

Maxwellin yhtälöt koostuvat neljästä yhtälöstä, jotka kuvaavat sähkömagnetismin perusominaisuuksia. Gaussisessa yksikköjärjestelmässä ja differentiaalimuodossa esitettynä ne ovat

$$\text{Gaussin laki sähkökentille:} \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho, \quad (2.1)$$

$$\text{Gaussin laki magneettikentille:} \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\text{Faradayn laki:} \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\text{Ampère-Maxwellin laki:} \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}, \quad (2.4)$$

missä c on valon tyhjiönopeus, t aika, \mathbf{D} sähköinen siirtymä, \mathbf{B} magneettivuon tiheys, \mathbf{E} sähkökentän voimakkuus, \mathbf{H} magneettikentän voimakkuus, \mathbf{J} virrantiheys ja ρ varaustiheys. Merkintä $\nabla \cdot$ tarkoittaa vektorikentän divergenssiä eli lähteisyyttä, ja $\nabla \times$

sen roottoria eli pyörteisyyttä. Maxwellin yhtälöistä on olemassa myös integraalimuodot, mutta optiikassa käytetään tavallisesti differentiaalimuotoisia yhtälöitä.

Jokaisella Maxwellin laeista on oma intuitiivinen merkityksensä. Gaussin laki sähkökentille osoittaa, kuinka sähkövaraus luo sähkökentän. Gaussin laki magneettikentille näyttää, että magneettisia monopoleja (yksinapaisia magneetteja) ei ole olemassa. Faradayn laki puolestaan kuvaa, kuinka muuttuva magneettikenttä tuottaa sähkökentän ja Ampère-Maxwellin Laki kuvaa, kuinka muuttuva sähkökenttä ja sähkövirta tuottavat magneettikentän.

Työssä käsitellään ainoastaan reaalisia nopeasti värähteleviä sähkökenttiä. Tällaisen kentän taajuudella ω värähtelevää komponenttia kuvataan kompleksinotaatiolla

$$\tilde{\mathbf{E}}_n(t) = \mathbf{E}(\omega_n)e^{-i\omega_n t} + \mathbf{E}^*(\omega_n)e^{i\omega_n t}. \quad (2.5)$$

Useista taajuuskomponenteista koostuvaa kokonaiskenttää voidaan kuvata edellisestä laajennetulla summamerkinällä

$$\tilde{\mathbf{E}} = \sum_n \mathbf{E}(\omega_n)e^{-i\omega_n t}, \quad (2.6)$$

kun summaus suoritetaan positiivisten ja negatiivisten taajuuksien yli ja huomataan että reaalille kentille pätee $\mathbf{E}(-\omega_n) = \mathbf{E}^*(\omega_n)$.

Usein ollaan kiinnostuneita tilanteista, joissa ei ole vapaita varauksia eikä virtoja. Tällöin Maxwellin yhtälöissä voidaan käyttää oletuksia

$$\rho = 0, \quad (2.7)$$

$$\mathbf{J} = 0.$$

Jos väliaine on myös ei-magneettinen, voidaan tehdä lisäksi oletus

$$\mathbf{B} = \mathbf{H}. \quad (2.8)$$

Sähköiset kentät \mathbf{D} ja \mathbf{E} ovat yhteydessä toisiinsa relaatiolla

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}. \quad (2.9)$$

Sähkömagneettisen säteilyn sähkökenttä vuorovaikuttaa aineen kanssa muodostaen aineeseen polarisaation. Tätä vuorovaikutusta kuvataan yhtälöllä

$$\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E}, \quad (2.10)$$

missä χ_e on aineen sähköinen susceptibiliteetti eli ominaisuus, joka kuvaa sen kykyä vuorovaikuttaa sähköisen kentän kanssa. Sähköinen susceptibiliteetti sitoo siis yhteen aineeseen syntyvän polarisaation ja sähkökentän, joka sai sen aikaan. Tässä työssä käsitellään ainoastaan sähköisiä vuorovaikutuksia, joten susceptibiliteetin alaindeksi e jätetään jatkossa merkitsemättä.

2.2 Polarisaatio

Valo, kuten kaikki sähkömagneettinen säteily, muodostuu värähtelevistä sähkö- ja magneettikentistä. Isotrooppisessa aineessa nämä kentät ovat aina kohtisuorassa säteilyn etenemissuuntaan nähden. Lisäksi sähkömagneettisen säteilyn kentät ovat kohtisuorassa toisiinsa nähden. Näin säteilyn etenemissuunta ja toisen kentän värähtelyn taso määrittävät aina yksiselitteisesti tason, jossa toinen kenttä värähtelee. Sähkömagneettisen säteilyn sähkökenttävektorin suuntaa säteilyn etenemissuuntaa vastaan kohtisuorassa tasossa sanotaan säteilyn polarisaatioksi. Polarisaatio vaikuttaa siihen, miten säteily käyttäytyy erilaisilla rajapinnoilla. Tämän vuoksi mittauksissa on hyvä käyttää valoa, jonka polarisaatio on tarkasti tunnettu.

Yksinkertaisimmat valon polarisaatiotilat ovat ympyräpolarisaatio ja lineaarinen polarisaatio. Jos kuvataan valoa z -suuntaan etenevänä tasoaaltona, valon sähkökentän voidaan aina ajatella koostuvan kahdesta samalla taajuudella mutta toisiinsa nähden kohtisuoraan värähtelevästä sähkökenttäkomponentista E_x ja E_y . Jos näiden komponenttien vaihe-ero ε on jokin π :n monikerta, on niiden muodostama sähkökenttä lineaarisesti polaroitu. Lineaarisesti polaroidun valon sähkökenttä pysyy valon edetessä samassa tasossa. (Hecht 1998)

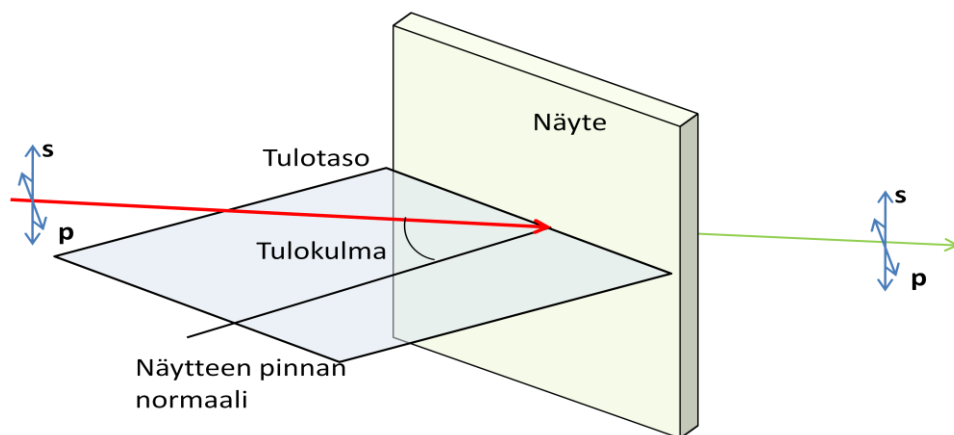
Toinen erikoistapaus valon polarisaatiotilalle on ympyräpolarisaatio. Jos sähkökentän komponenteilla E_x ja E_y on sama amplitudi, mutta niiden vaihe-ero on

$$\varepsilon = \pi/2 + 2m\pi, \quad (2.11)$$

missä m on kokonaisluku, syntyy kokonaiskenttä jonka amplitudi on vakio, mutta jonka suunta on aikariippuva. Tämä kenttä ei ole lineaarisen polarisaation tapaan rajoitettu yhteen tasoon, vaan polarisaatiovektorin kärjen voi ajatella kiertävän ympyrää valon etenemissuuntaan nähden kohtisuorassa tasossa. Jos valon polarisaatiovektori kiertää myötäpäivään valon tullessa tarkkailijaa kohti, valon sanotaan olevan oikeakätisesti ympyräpolaroitua.

2.2.1 s- ja p-polarisaatio

Tämän työn mittauksissa käytettiin ainoastaan valon lineaarisia polarisaatiotiloja. Tulosten analysointia varten käytettyjen lineaaristen polarisaatioiden suunnat täytyi sitoa mittausjärjestelyyn. Koska mittausjärjestelyssä valo saapui näytteelle tulokulmassa θ , voidaan mittausjärjestelyyn määritellä yksikäsitteisesti yksi taso. Tämä on valon tulotaso, eli se taso, joka sisältää näytteelle tulevan valon aaltovektorin sekä näytteen pinnan normaalin, kuten nähdään kuvasta 2.1. Valoa, joka on polaroitunut tulotason suunnassa, kutsutaan *p*-polaroiduksi, ja tätä vastaan kohtisuoraan polaroitunutta valoa kutsutaan *s*-polaroiduksi.



Kuva 2.1 Valon tulotaso on taso, joka sisältää valon kulkusuunnan (kuvassa punainen nuoli) ja näytteen pinnan normaalin. Tulotason suunnassa polaroitua valoa sanotaan *p*-polaroiduksi ja sitä vastaan kohtisuoraan polaroitua valoa sanotaan *s*-polaroiduksi.

3. Epälineaarinen Optiikka

Toisin kuin klassinen lineaarinen optiikka, epälineaarinen optiikka on tieteenalana varsin nuori. Vasta laserin keksiminen (Maiman 1960) tarjosi riittävän voimakkaan koherentin valonlähteen, jotta epälineaarisia optisia ilmiöitä voitiin kokeellisesti havaita. Ensimmäisen epälineaarisen optisen ilmiön havaitsi *Franken* vuonna 1961 suorittamassaan kokeessa, jossa rubiinilaserin avulla saatiin kvartsikristallissa tapahtumaan taajuudenkahdennus (Franken et al. 1961). Pian tämän jälkeen *Armstrong* julkaisi artikkelin, jossa esiteltiin teoreettinen perusta summa- ja erotustaajuuksien syntyyn epälineaarisessa aineessa (Armstrong et al. 1962). (Bloembergen 2000)

3.1 Epälineaarisen optiikan perusteita

Edellisessä luvussa todettiin sähkömagneettisen säteilyn sähkökentän vuorovaikuttavan aineen kanssa seuraavan yhtälön kuvaamalla tavalla.

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}, \quad (3.1)$$

missä sähkökentän ja aineeseen syntyvän polarisaation yhdistävää kerrointa χ kutsutaan aineen susceptibiliteetiksi. Susceptibiliteetti määrää millaisen polarisaation sähkökenttä saa aikaan aineessa. Hyvä klassisen mekaniikan analogia tälle yhteydelle on jousi, jota on poikkeutettu tasapainoasemastaan matkan \mathbf{X} verran. Tällöin jousen palauttava voima \mathbf{F} saadaan yhtälöstä

$$\mathbf{F} = -k\mathbf{X}, \quad (3.2)$$

missä k on jousivakio, ja miinusmerkki kuvaa sitä, että jousivoima pyrkii aina kumoamaan poikkeaman tasapainoasemasta eli on vastakkaissuuntainen poikkeaman kanssa. Tämä on kuitenkin yksinkertaistettu tapaus, joka pätee ainoastaan poikkeaman ollessa riittävän pieni. Kun jouta venytetään tarpeeksi, kasvaa sen palauttava voima huomattavasti enemmän kuin venymä antaa olettaa. Tällöin palauttava voima ei enää riipu suoraan poikkeamasta, vaan tarkastelussa täytyy ottaa huomioon korkeamman asteen termit. Yhtälö (3.2) on näin ollen kirjoitettava potenssisarjana

$$\mathbf{F} = -k^{(1)}\mathbf{X} - k^{(2)}\mathbf{X}^2 - k^{(3)}\mathbf{X}^3 \dots, \quad (3.3)$$

missä kertoimet $k^{(2)}, k^{(3)} \dots$ ovat epälineaarisia jousivakioita.

Vastaavasti polarisaation yhtälö (3.1) pätee ainoastaan sähkökentän \mathbf{E} ollessa riittävän heikko. Epälineaarissa optiikassa tarkastellaan ilmiöitä, joissa ilmiöt skaalautuvat sähkökentän korkeampien potenssien mukaan (Boyd 2003)

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{P}} &= \chi^{(1)}\tilde{\mathbf{E}} + \chi^{(2)}\tilde{\mathbf{E}}^2 + \chi^{(3)}\tilde{\mathbf{E}}^3 + \dots \\ &\equiv \tilde{\mathbf{P}}^{(1)}(t) + \tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(t) + \tilde{\mathbf{P}}^{(3)}(t) + \dots,\end{aligned}\tag{3.4}$$

missä $\tilde{\mathbf{E}}^2, \tilde{\mathbf{E}}^3 \dots$ ovat sähkökentän korkeampia potensseja, ja kerroin $\chi^{(n)}$ on aineen n . kertaluvun susceptibiliteetti. Koska kenttäsuureet ovat vektoreita, eivät niitä yhdistävät kertoimet χ ole yhtälöissä skalaareita vaan tensoreita. Ensimmäisen kertaluvun susceptibiliteettitensori kuvaa aineeseen syntyvän polarisaation lineaarisesta riippuvuudesta sen aikaansaavasta sähkökentästä. Loput yhtälössä (3.4) olevat susceptibiliteetit tunnetaan aineen epälineaarisina susceptibiliteetteina, koska niiden aikaansaama polarisaatio ei riipu lineaarisesti sähkökentästä. Koska korkeamman asteen vuorovaikutukset ovat yleensä hyvin heikkoja lineaarisiin verrattuna, voidaan niiden vaikutus olettaa pieneksi, ellei sähkökenttä ole erittäin voimakas.

Väliaineen vasteen epälineaarisuus on perustana monille mielenkiintoisille epälineaarille ilmiöille, kuten taajuudenkahdennukselle tai korkeampien harmonisten taajuuksien syntymiselle, summa- ja erotajuuksien syntymiselle sekä vaihekonjugaattiaallon muodostumiselle. Tässä työssä ollaan kuitenkin kiinnostuneita ainoastaan taajuudenkahdennuksesta (SHG, Second-Harmonic Generation), jossa epälineaariseen väliaineeseen tuleva valo (taajuus ω) synnyttää säteilyä, jonka taajuus on kaksinkertainen alkuperäiseen nähden (taajuus 2ω).

3.2 Epälineaariset optiset ilmiöt

Jotta epälineaariset ilmiöt voidaan käsitellä mahdollisimman yksinkertaisesti, tarkastellaan teoreettista ainetta, jolla ei ole häviöitä eikä dispersiota. Tällaiselle aineelle pätee aiemmin esitetty epälineaarisen polarisaation yhtälö (3.4). Seuraavassa osassa esitetään, kuinka erilaisten epälineaaristen ilmiöiden perusta voidaan johtaa tästä yhtälöstä. Epälineaaristen optisten ilmiöiden kuvaamisessa noudatetaan tässä työssä oppikirjan (Boyd 2003) notaatiota.

3.1.1 Taajuudenkahdennus

Tässä työssä tutkittu epälineaarinen ilmiö on toisen harmonisen synnyttäminen (SHG = Second-Harmonic Generation) eli taajuudenkahdennus. Taajuudenkahdennuksessa epälineaariseen aineeseen, eli aineeseen, jonka epälineaarinen susceptibiliteetti on nollasta poikkeava, muodostuu tulevan sähkökentän vaikutuksesta kaksinkertaisella

taajuudella värähtelevä komponentti. Tämä polarisaatio toimii uuden säteilyn lähteenä. Aineessa syntyvän uuden säteilyn taajuus on siten kaksinkertainen alkuperäiseen aineeseen saapuneen valon taajuuteen nähden.

Epälineaariseen aineeseen saapuvan lasersäteen sähkökentän jokaista taajuuskomponenttia kuvataan yhtälön (2.5) mukaisella kompleksinotaatiolla

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = \mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^*(\omega)e^{i\omega t}, \quad (3.5)$$

missä ω on sähkökentän komponentin kulmataajuus. Tämän säteilyn kohdistuessa aineeseen, jonka toisen asteen susceptibiliteettitensori $\chi^{(2)}$ on nollasta poikkeava, syntyy aineeseen yhtälön (3.4) mukaisesti epälineaarinen polarisaatio, joka on muotoa

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(t) = \chi^{(2)}\tilde{\mathbf{E}}^2(t). \quad (3.6)$$

Sijoittamalla tähän yhtälöstä (3.5) sähkökentän taajuuskomponentin kompleksiesitys, saadaan

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(t) &= \chi^{(2)}(\mathbf{E}e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^*e^{i\omega t})^2 \\ &= \chi^{(2)}(\mathbf{E}\mathbf{E}^* + \mathbf{E}^2e^{-2i\omega t} + (\mathbf{E}^*)^2e^{2i\omega t} + \mathbf{E}^*\mathbf{E}) \\ &= 2\chi^{(2)}\mathbf{E}\mathbf{E}^* + (\chi^{(2)}\mathbf{E}^2e^{-2i\omega t} + \chi^{(2)}(\mathbf{E}^*)^2e^{2i\omega t}). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Yhtälön viimeisestä muodosta nähdään, että toisen kertaluvun polarisaatiotermi koostuu kolmesta komponentista. Ensimmäinen termi määrittää polarisaation, jolla ei ole aikariippuvuutta. Tällainen polarisaatio muodostaa vain staattisen sähkökentän epälineaariseen aineeseen, eikä näin ollen voi toimia uuden säteilyn lähteenä. Kaksi muuta polarisaatiotermiä sen sijaan värähtelevät taajuudella 2ω ja ovat toistensa kompleksikonjugaatteja. Nämä termit voivat toimia alkuperäiseen säteilyyn nähden kaksinkertaisella taajuudella värähtelevän säteilyn lähteenä.

3.1.2 Summa- ja erotustaajuuksien synnyttäminen

Taajuudenkahdennuksen käsittelyssä oletettiin, että epälineaariseen väliaineeseen saapuu ainoastaan lasersäde, jonka sähkökenttä värähtelee kulmataajuudella ω . Todellisuudessa aineeseen saattaa kuitenkin yhtäaikaisesti saapua kaksi tai useampia säteitä, joiden sähkökentät värähtelevät eri taajuuksilla. Seuraavaksi käsitellään tilannetta, jossa epälineaariseen väliaineeseen, jonka toisen asteen susceptibiliteettitensori on $\chi^{(2)}$, saapuu kaksi lasersädettä, joiden sähkökentät värähtelevät taajuuksilla ω_1 ja ω_2 . Säteiden sähkökenttiä kuvataan yhtälön (3.5) mukaisilla notaatioilla

$$\tilde{\mathbf{E}}_1(t) = \mathbf{E}_1e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_1^*e^{i\omega_1 t}, \quad (3.8)$$

$$\tilde{\mathbf{E}}_2(t) = \mathbf{E}_2e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}_2^*e^{i\omega_2 t},$$

ja näiden kahden kentän yhdessä muodostamaa kokonaiskenttää merkitään

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\text{kok}}(t) = \tilde{\mathbf{E}}_1(t) + \tilde{\mathbf{E}}_2(t). \quad (3.9)$$

Sijoittamalla tämä yhtälöön (3.6) saadaan toisen asteen epälineaarille polarisaatiolle aineessa seuraavanlainen lauseke

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(t) = \chi^{(2)}(\mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_1^* e^{i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}_2^* e^{i\omega_2 t})^2, \quad (3.10)$$

joka auki kirjoitettuna ja termejä hieman ryhmittelemällä saadaan muokattua muotoon

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(t) = & \chi^{(2)}(\mathbf{E}_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + (\mathbf{E}_1^*)^2 e^{2i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + (\mathbf{E}_2^*)^2 e^{2i\omega_2 t} \\ & + 2\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + 2\mathbf{E}_1^* \mathbf{E}_2 e^{-i(-\omega_1 + \omega_2)t} \\ & + 2\mathbf{E}_1^* \mathbf{E}_2^* e^{-i(-\omega_1 - \omega_2)t} + 2\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_1^* + 2\mathbf{E}_2 \mathbf{E}_2^*). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Lauseke (3.11) voidaan ilmaista myös summana, joka kulkee kaikkien mahdollisten polarisaation taajuuskomponenttien ω_n yli

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(t) = \sum_n \mathbf{P}(\omega_n) e^{-i\omega_n t}, \quad (3.12)$$

Toisen asteen epälineaarissa aineessa eri taajuuksilla syntyvät polarisaatiot $\mathbf{P}(\omega_n)$ ovat siis

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(2\omega_1) &= \chi^{(2)} \mathbf{E}_1^2 \text{ (SHG)}, \\ \mathbf{P}(2\omega_2) &= \chi^{(2)} \mathbf{E}_2^2 \text{ (SHG)}, \\ \mathbf{P}(\omega_1 + \omega_2) &= 2\chi^{(2)} \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 \text{ (SFG)}, \\ \mathbf{P}(\omega_1 - \omega_2) &= 2\chi^{(2)} \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2^* \text{ (DFG)}, \\ \mathbf{P}(0) &= 2\chi^{(2)} (\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_1^* + \mathbf{E}_2 \mathbf{E}_2^*) \text{ (OR)}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Yhtälöstä (3.11) jäljelle jäävät negatiivisen taajuuden termit ovat neljän ensimmäisen polarisaation kompleksikonjugaatteja, eikä niitä tarvitse erikseen ottaa huomioon, sillä yhtälön (3.12) summaus kulkee myös negatiivisten taajuuksien yli.

Kirjainlyhenteet polarisaatiotermien perässä viittaavat fysikaalisiin ilmiöihin, joita kyseiset termit kuvaavat. SHG viittaa taajuudenkahdennukseen, jota voi tapahtua molemmilla sisääntulotaajuuksilla. SFG (Sum-Frequency Generation) viittaa summataajuuden syntymiseen, jossa kahdella eri taajuudella tulevat kentät synnyttävät polarisaation, jonka värähtelytaajuus on kenttien taajuuksien summa. Toisen harmonisen syntyminen on summataajuuden syntymisen erikoistapaus, jossa tulevien kenttien taajuus on sama. DFG (Difference-Frequency Generation) viittaa erotustaajuuden syntymiseen, jossa syntyvän polarisaation taajuus on kahden eri taajuudella tulevien kenttien taajuuksien erotus. OR (Optical Rectification) viittaa

optiseen tasasuuntaukseen, jossa epälineaariseen väliaineeseen muodostuu staattinen sähkökenttä, joka ei voi toimia uuden säteilyn lähteenä.

Yhtälöstä (3.13) nähdään, että epälineaariseen aineeseen syntyy neljä eri nollasta poikkeavalla taajuudella värähtelevää epälineaarisen polarisaation komponenttia, joista jokainen voi toimia uuden säteilyn lähteenä. Yleensä kuitenkin koejärjestely voidaan säätää siten, että vain yksi syntyvän säteilyn komponenteista on riittävän vahva, että se pystytään luotettavasti havaitsemaan.

Jos tarkasteluun otetaan mukaan kolmannen asteen epälineaarinen susceptibiliteettitensori, voi aineessa tapahtua kolmannen harmonisen synnyttäminen (THG = Third-Harmonic Generation), jossa aineeseen syntyy tulevan säteen sähkökenttään nähden kolminkertaisella taajuudella värähtelevä polarisaatio, joka voi toimia uuden säteilyn lähteenä. Kolmannen asteen epälineaarisisessa aineessa voi myös kolmen eri taajuisen sisääntulosäteen yhteisvaikutuksesta syntyä yhtälöiden (3.13) esittämien polarisaatioiden kaltaisia kolmen eri taajuuden summa- ja erotustaajuuksilla värähteleviä polarisaatioita. Tämä prosessi tunnetaan neliäaltosekoituksena (FWM = Four-Wave Mixing).

Muita epälineaarisia optisia ilmiö ovat muun muassa saturoituva absorptio, jossa aineen absorptiokerroin pienenee tulevan valon intensiteetin ollessa hyvin suuri, sekä kaksifotoniabsorptio, jossa atomi siirtyy perustilalta viritetylle tilalle absorboidessaan samanaikaisesti kaksi fotonia. Normaalista absorptiosta poiketen kaksifotoniabsorption todennäköisyys riippuu tulevan valon intensiteetin toisesta potenssista.

3.3 Epälineaarinen susceptibiliteettitensori

Toistaiseksi epälineaarista susceptibiliteettitensoria on käsitelty tässä työssä skalaarin tavoin eikä sen muotoon ole puututtu. Seuraavassa tarkastellaan hieman tarkemmin susceptibiliteettitensoria.

Aiemmin polarisaation todettiin jakautuvan lineaariseen ja epälineaariseen osaan, joista epälineaarinen osa jakautuu vielä eri kertalukujen termeihin

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{NL} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} \dots \quad (3.14)$$

Sähködipoliapproksimaation ollessa voimassa voidaan kukin termeistä kirjoittaa polarisaation synnyttävän sähkökentän avulla muotoon (Shen 1984)

$$P_i^{(1)}(\omega_m) = \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega_m; \omega_m) E_j(\omega_m) \quad (3.15a)$$

$$P_i^{(2)}(\omega_n + \omega_m) = \sum_{jk} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m; \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (3.15b)$$

...

Yhtälöissä (3.15a) ja (3.15b) indeksit i, j ja k viittaavat vektorikenttien karteesisien koordinaattien x, y ja z suuntaisiin komponentteihin, ja alaindeksit n ja m viittaavat eri diskreetteihin taajuuksiin. Tässä työssä suunnat x, y ja z määritetään siten, että xy -taso on näytteen pinnan taso ja z -suunta näitä vastaan kohtisuorassa. Yhtälössä (3.15b) toisen asteen epälineaarisen optisen susceptibiliteettitensorin $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m; \omega_n, \omega_m)$ komponentit on määritelty verrannollisuuskertoimiksi, jotka sitovat epälineaarisen polarisaation amplitudin sen synnyttävien kenttien amplitudien tuloon. Tensorin argumenteista ensimmäinen viittaa aina polarisaation taajuuteen ja loput viittaavat sen synnyttäneiden kenttien taajuuksiin. Jälkimmäisessä summauksessa sulut tarkoittavat, että summattaessa indeksien n ja m yli on summan $\omega_n + \omega_m$ kuitenkin pysyttävä vakiona.

Jos taajuudet ω_n ja ω_m poikkeavat toisistaan, käyttämällä sisäistä permutaatioasymmetriaa

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m; \omega_n, \omega_m) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_n + \omega_m; \omega_m, \omega_n), \quad (3.16)$$

saadaan toisen asteen epälineaarille polarisaatiolle esitys

$$P_i^{(2)}(\omega_n + \omega_m) = \sum_{jk} 2\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m; \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m). \quad (3.17)$$

Sisääntulotaajuuksien ollessa samat, eli kun $\omega_n = \omega_m$, väliaineen polarisaatiolle saadaan lauseke

$$P_i^{(2)}(2\omega_n) = \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega_n; \omega_n, \omega_n) E_j(\omega_n) E_k(\omega_n), \quad (3.18)$$

jossa i, j ja k ovat koordinaattisuunnat x, y ja z vastaavasti kuin yhtälössä (3.15b). Tämä polarisaatio toimii lähteenä taajuuskahdennetulle valolle. Yhtälössä (3.16) oleva tekijä 2 puuttuu tästä esityksestä, sillä taajuuksien ollessa samat, ei kaavan (3.15b) jälkimmäinen summaus tuota kuin yhden termin. Tämä polarisaatio toimii kahdennetulla taajuudella värähtelevän kentän lähteenä. Jatkossa susceptibiliteettitensorin taajuusargumentit jätetään merkitsemättä, mikäli ilmeistä sekaannuksen vaaraa ei ole.

3.4 Susceptibiliteetti ja symmetria taajuudenkahdennuksessa

Taajuudenkahdennuksen mahdollistava susceptibiliteettitensori $\chi_{ijk}^{(2)}$ on toista kertalukua, joten yleisessä tapauksessa sillä on $3^3 = 27$ riippumatonta komponenttia. Aineen symmetria vaikuttaa riippumattomien komponenttien määrään, ja todellisessa tilanteessa niitä on yleensä vähemmän. Seuraavaksi tarkastellaan toisen kertaluvun susceptibiliteettitensorin ominaisuuksia erilaisten symmetriasääntöjen nojalla. Koska jatkossa tarkastellaan ainoastaan toisen kertaluvun ilmiöistä, jätetään susceptibiliteetin yläindeksi (2) kirjoittamatta.

3.4.1 Kenttien reaalisuus

Koska fysikaaliset kentät ja polarisaatio ovat mitattavia suureita, niiden täytyy olla puhtaasti reaalisia. Kenttien täytyy siis toteuttaa ehdot

$$\begin{aligned} P_i(-2\omega) &= P_i^*(2\omega), \\ E_j(-\omega) &= E_j^*(\omega), \\ E_k(-\omega) &= E_k^*(\omega). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Yhtälön (3.15b) mukaan epälineaarinen susceptibiliteetti yhdistää polarisaation sen synnyttäviin kenttiin. Tämän vuoksi positiivisten ja negatiivisten taajuuksien tensorikomponenttien täytyy riippua toisistaan seuraavalla tavalla

$$\chi_{ijk}(-2\omega; -\omega, -\omega) = \chi_{ikj}^*(2\omega; \omega, \omega). \quad (3.20)$$

3.4.2 Sisäinen permutaationsymmetria

Yhtälön (3.17) johtamisessa käytettiin ns. sisäistä permutaationsymmetriaa. Tämä symmetria juontuu yhtälön (3.15b) määrittelystä, jossa indeksit j , k , n ja m valittiin halutulla tavalla merkitsemään karteesisen koordinaatiston suuntia ja kenttien diskreettejä taajuuksia. Nämä valinnat olisi aivan yhtä hyvin voitu tehdä myös vaihtamalla j ja k sekä n ja m keskenään, jolloin summalausekkeen termi muuttuisi seuraavalla tavalla

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}(\omega_n + \omega_m; \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \\ \rightarrow \chi_{ikj}(\omega_n + \omega_m; \omega_m, \omega_n) E_k(\omega_m) E_j(\omega_n). \end{aligned} \quad (3.21)$$

Nämä kaksi muotoa ovat numeerisesti samat, jos epälineaarinen susceptibiliteetti pysyy samana, kun yhtäaikaaisesti sen kaksi viimeistä karteesisia indeksiä ja kaksi sisääntulotaajuusargumenttia vaihdetaan keskenään

$$\chi_{ijk}(\omega_n + \omega_m; \omega_n, \omega_m) = \chi_{ikj}(\omega_n + \omega_m; \omega_m, \omega_n). \quad (3.22)$$

Tämä ehto tunnetaan sisäisenä permutaationsymmetriana. Taajuudenkahdennuksen tapauksessa sisääntulotaajuudet ovat samat, eli niiden vaihtaminen ei vaikuta mitenkään. Sisäinen permutaationsymmetria taajuudenkahdennukselle onkin siis:

$$\chi_{ijk}(2\omega; \omega, \omega) = \chi_{ikj}(2\omega; \omega, \omega). \quad (3.23)$$

3.4.3 Keskeissymmetria taajuudenkahdennuksessa

Edellä esitettyjen symmetriasääntöjen lisäksi myös epälineaarisen väliaineen geometria asettaa avaruussymmetriaan liittyviä ehtoja. Taajuudenkahdennuksen kannalta näistä tärkein on keskeissymmetrisestä aineesta johtuva symmetria eli inversiosymmetria. Keskeissymmetriselle aineelle pätee avaruudellinen inversio, eli rakenne näyttää samalta vaikka sen jokainen paikkakoordinaatti muutettaisiin vastaluvukseen, eli

$$\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}. \quad (3.24)$$

Koska polarisaatio ja sähkökenttä käyttäytyvät merkin muuttuessa paikkavektorin tavoin, pätee niille inversiossa

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &\rightarrow -\mathbf{P}, \\ \mathbf{E} &\rightarrow -\mathbf{E}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Tästä seuraa, että toisen asteen epälineaarisen polarisaation yhtälö

$$\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} \mathbf{E}_1^2, \quad (3.26)$$

muuttuu inversiossa muotoon

$$-\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} (-\mathbf{E}_1)^2 = \chi^{(2)} \mathbf{E}_1^2 = \mathbf{P}^{(2)}. \quad (3.27)$$

Tämä yhtälö voi toteutua ainoastaan, kun $\mathbf{P}^{(2)}$ on identtisesti nolla. Polarisaatio $\mathbf{P}^{(2)}$ on identtisesti nolla ainoastaan, kun toisen asteen susceptibiliteettitensori on nolla, eli

$$\chi^{(2)} = 0. \quad (3.28)$$

Tästä ehdosta seuraa, että kaikki parillisen asteen epälineaariset prosessit ovat kiellettyjä keskeissymmetrisille aineille. Tämä on erittäin vahva symmetriaehto, sillä kaikista 32:sta kiteiden avaruudellisesta pisteryhmästä 11 on keskeissymmetrisiä, eikä niistä havaita parillisten asteiden epälineaarisia ilmiöitä. Jos aine on epäkeskeissymmetrinen, sillä saattaa olla nollasta poikkeavia susceptibiliteettikomponentteja, mutta symmetria rajoittaa niiden lukumäärää. Tavallisesti korkeamman symmetrian rakenteilla on vähemmän nollasta poikkeavia riippumattomia tensorikomponentteja kuin aineilla, joilla on alhaisempi symmetria.

Mikroskooppisen tason lisäksi toisen asteen epälineaaristen ilmiöiden symmetriavaatimukset pätevät myös makroskooppisella tasolla. Jotta taajuudenkahdennusta voidaan havaita, tarvitaan epäkeskeissymmetrisiä rakennneosia, jotka on järjestetty epäkeskeissymmetrisellä tavalla myös makroskooppisella tasolla.

Yksinkertaisin tapa rikkoa makroskooppinen keskeissymmetria on kahden aineen rajapinta. Koska rajapinta rikkoo aina keskeissymmetrian, on taajuudenkahdennus herkkä menetelmä pintojen tutkimiseen. Erityisen hyvin tämä tulee esille ohutkalvoissa, joissa rajapinnat ovat hyvin lähellä toisiaan.

3.5 Avaruudelliset pisteryhmät

Kristallografiassa aineet luokitellaan eri pisteryhmiin riippuen siitä, mitä avaruudellisia symmetriaoperaatioita niillä on. Symmetriaoperaatioita ovat erilaiset pisteryhmälle tehtävät operaatiot, joiden jälkeen pisteryhmä on täysin samanlainen kuin ennen kyseistä operaatiota. Esimerkkejä mahdollisista avaruudellisista symmetriaoperaatioista ovat peilaukset tason tai pisteen suhteen, käännöt akselin ympäri sekä näistä yhdessä muodostuva kääntö akselin suhteen ja peilaus. Symmetriaoperaatioiden ja pisteryhmien määritelmiä löytyy tarkemmin läpikäytynä optiikan ja spektroskopian oppikirjoista. (Hollas 2004)

Kuten kappaleessa 4.5 todettiin, aineen symmetriaominaisuudet ovat suoraan yhteydessä aineen toisen asteen riippumattomien tensorikomponenttien lukumäärään. Kaikilla samaan pisteryhmään kuuluvilla materiaaleilla onkin samat nollasta poikkeavat tensorikomponentit. Tämä auttaa tutkimaan tuntemattoman aineen rakennetta, sillä joidenkin tensorikomponenttien tarkastelu mittauksilla on suhteellisen yksinkertaista. Esimerkiksi jos tutkittava materiaali tuottaa taajuuskahdennettua signaalia, mutta nollan asteen tulokulmalla signaali on aina nolla, voidaan päätellä, että kaikki tensorikomponentit, joissa ei ole näytteen pintaa vastaan kohtisuoraa koordinaattia z ovat nollia. Kun verrataan tätä tulosta pisteryhmien ja niiden nollasta poikkeavien tensorikomponenttien taulukkoon, joka löytyy esimerkiksi *Boydin* oppikirjasta (Boyd 2003), huomataan tämän kieltävän kahdeksan epäkeskeissymmetristä pisteryhmää.

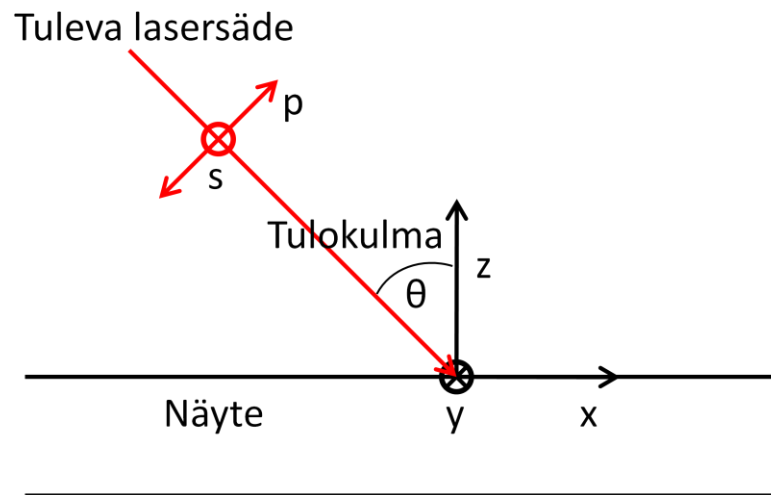
Tässä työssä tutkitut näytteet ovat erikoisia siinä mielessä, että ne koostuvat kahdesta eri materiaalista. Näiden materiaalien pisteryhmät olivat kuitenkin tunnettuja, ja niitä käytettiin lähtökohtana näytteen rakenteen selvittämisessä.

Strontiumtitanaatti on rakenteeltaan kuutiollinen, eikä siten voi tuottaa taajuuskahdennettua säteilyä. Sen jokainen tensorikomponentti on nolla. Bariumtitanaatti puolestaan kuuluu ferroelektrisessä tilassa pisteryhmään 4mm, jolloin sen susceptibiliteettitensorilla on neljä riippumatonta komponenttia:

$$\chi_{xxz} = \chi_{yzy}, \chi_{xxz} = \chi_{yyz}, \chi_{zxx} = \chi_{zyy} \text{ ja } \chi_{zzz}.$$

3.6 Koordinaattivalinnat

Koska näytteelle tulevan valon polarisaatio on määritetty s - ja p -suunnilla, mutta näytteen tensorikomponentit riippuvat näytteen suhteen määritellyistä x -, y - ja z -suunnista, on nämä kaksi koordinaattijärjestelmää tärkeää sovittaa yhteen. Työssä käytetty koordinaattisysteemi on esitetty kuvassa 3.1. Kuten aiemmin todettiin, näytteelle tulevan valon polarisaatiotila määritettiin sen polarisaatiotason ja tulotason avulla siten, että polarisaation ollessa tulotasossa valo on p -polaroitua ja polarisaation ollessa kohtisuoraan tulotasoa vastaan valo on s -polaroitua. Näytteen koordinaatit valittiin siten, että z -suunta on näytteen pintaa vastaan kohtisuorassa ja xy -taso on näytteen pinnan taso. Nämä kaksi järjestelmää sovitetaan yhteen valitsemalla suunnan y olevan kohtisuorassa valon tulotasoon nähden siten, että y :n suunta on vastakkainen s -polarisaation suuntaan nähden.



Kuva 3.1 Työn koordinaattivalinnat. Suunta z on kohtisuorassa näytteen pintaa vastaan. Suunta x on valon tulotason suunta ja y tätä vastaan kohtisuorassa (ulos kuvan tasosta). Polarisaation s -komponentti on siis negatiivisen y -akselin suuntainen.

Valitussa koordinaattisysteemissä negatiivisen y -akselin suunta vastaa siis suoraan s -polarisaation suuntaa. Yhteensovittamisesta huolimatta koordinaatiston x -suunta ei ole sama kuin p -polarisaation suunta, sillä näiden välillä on valon tulokulman θ suuruinen ero. p -polarisaatio siis vastaa suuntaa x :n ja z :n välillä. Tämä on tärkeää pitää mielessä kun mittauksissa käytetään tulevan valon eri polarisaatioita.

On myös syytä muistaa, että toisen asteen susceptibiliteettitensorin komponenttien eivät ole absoluuttisia vaan ne riippuvat käytetystä koordinaattivalinnasta. Esimerkiksi epäisotrooppiselle aineelle määritellyt

tensorikomponentin arvot poikkeavat toisistaan näytettä käännettäessä, jos koordinaattijärjestelmää ei samalla käännetä yhtä paljon.

3.7 Suskeptibiliteetin määrittäminen

Näytteelle tulevan ja näytteellä syntyvän mitattavan valon polarisaatiokomponenttien tutkiminen on tärkeä osa aineen tensorikomponenttien määrittämisessä. Näytteelle tulokulmassa θ tulevan alkuperäisen kentän polarisaatiotila voidaan aina ilmaista s - ja p -polaroitujen komponenttien avulla (Kauranen et al. 1995)

$$\mathbf{E}(\omega) = A_s \hat{\mathbf{e}}_s + A_p \hat{\mathbf{e}}_p, \quad (3.29)$$

missä alaindeksit viittaavat tulevan valon polarisaatiokomponentteihin ja yksikkövektorit ovat

$$\hat{\mathbf{e}}_s = -\hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{e}}_p = \hat{\mathbf{x}} \cos \theta + \hat{\mathbf{z}} \sin \theta. \quad (3.30)$$

Epälineaarinen polarisaatio voidaan näitä yksikkövektoreita käyttäen ilmaista termien A_s^2 , A_p^2 ja $A_s A_p$ avulla. Koska taajuuskahdennettu kenttä riippuu suoraan epälineaarisesta polarisaatiosta, se voidaan ilmaista aina yleisessä muodossa (Kauranen et al. 1994; Maki et al. 1995)

$$E_{p(s)}(2\omega) = f_{p(s)} A_p^2 + g_{p(s)} A_s^2 + h_{p(s)} A_s A_p, \quad (3.31)$$

missä alaindekseistä $p(s)$ valitaan se, kumpi vastaa mitattavan signaalin polarisaatiota. Yhtälön (3.31) kertoimet f , g ja h riippuvat aineen epälineaarisista susceptibiliteettitensorikomponenteista. Seuraavassa tarkastelussa oletetaan tutkittavat aineet dispersiottomiksi ja jokaisen aineen taitekertoimen oletetaan olevan 1. Jos lisäksi oletetaan materiaalien olevan isotrooppisia tai kuuluvan symmetrialtaan korkeintaan ryhmään C_{4v} , joka on taajuudenkahdennuksen kannalta ekvivalentti isotrooppisen $C_{\infty v}$ -ryhmän kanssa, kertoimet f , g ja h saavat läpäisysuunnassa muodon (Kauranen et al. 1994; Maki et al. 1995)

$$f_s = \sin \theta \, 2\chi_{xyz} \cos \theta, \quad (3.32)$$

$$g_s = 0, \quad (3.33)$$

$$h_s = \sin \theta \, 2\chi_{xxz}, \quad (3.34)$$

$$f_p = \sin \theta \, [2\chi_{zzz} \sin^2 \theta + \chi_{zxx} \cos^2 \theta + \chi_{xxz} \cos^2 \theta], \quad (3.35)$$

$$g_p = \sin \theta \, \chi_{zxx}, \quad (3.36)$$

$$h_p = -\sin \theta \, 2\chi_{xyz} \cos \theta, \quad (3.37)$$

missä θ on valon tulokulma materiaaliin. Alaindeksit s ja p viittaavat vastaaviin taajuuskahdennetun valon polarisaatiotiloihin. Työn tarkastelussa oletetaan

magneettiset vuorovaikutukset nolliksi. Ei-kiraaliselle materiaalille tensorikomponentti χ_{xyz} on nolla (Kauranen et al. 1995). Tämän oletuksen avulla yhtälöt (3.32-3.37) yksinkertaistuvat muotoon:

$$f_s = 0, \quad (3.38)$$

$$g_s = 0, \quad (3.39)$$

$$h_s = \sin\theta \, 2\chi_{xxz}, \quad (3.40)$$

$$f_p = \sin\theta [2\chi_{zzz} \sin^2\theta + \chi_{zxx} \cos^2\theta + \chi_{xxz} \cos^2\theta], \quad (3.41)$$

$$g_p = \sin\theta \, \chi_{zxx}, \quad (3.42)$$

$$h_p = 0. \quad (3.43)$$

Näytteellä syntyvän taajuuskahdennetun säteilyn s- ja p-polaroiduille komponenteille saadaan siis sijoittamalla yhtälöt (3.38-3.43) yhtälöön (3.31) seuraavat lausekkeet:

$$E_p(2\omega) = \sin\theta [2\chi_{zzz} \sin^2\theta + \chi_{zxx} \cos^2\theta + \chi_{xxz} \cos^2\theta] A_p^2 + \sin\theta \, \chi_{zxx} A_s^2 \quad (3.44)$$

$$E_s(2\omega) = \sin\theta [\chi_{xxz}^{eee}] A_p A_s \quad (3.45)$$

Nämä yhtälöt kertovat näytteellä syntyvän taajuuskahdennetun kentän polarisaatiokomponenttien suuruudet näytteelle tulevan kentän komponenttien avulla. Mittaamalla taajuuskahdennetun kentän eri polarisaatiot useilla sisään tulevan kentän polarisaatiotiloilla voidaan mittaustuloksiin sijoittaa yhtälöiden 3.44 ja 3.45 mukaiset sovitteet käyttäen tensorikomponentteja soviteparametreina. Tensorikomponentit ovat yleisesti ottaen kompleksilukuja, mutta ne voidaan normeerata siten, että yksi niistä on puhtaasti reaalinen. Lisäksi, koska tensorikomponenteista halutaan vain suhteelliset suuruudet, voidaan niiden suuruudet normeerata siten, että puhtaasti reaalin komponentin suuruus on yksi.

4. Mittaukset

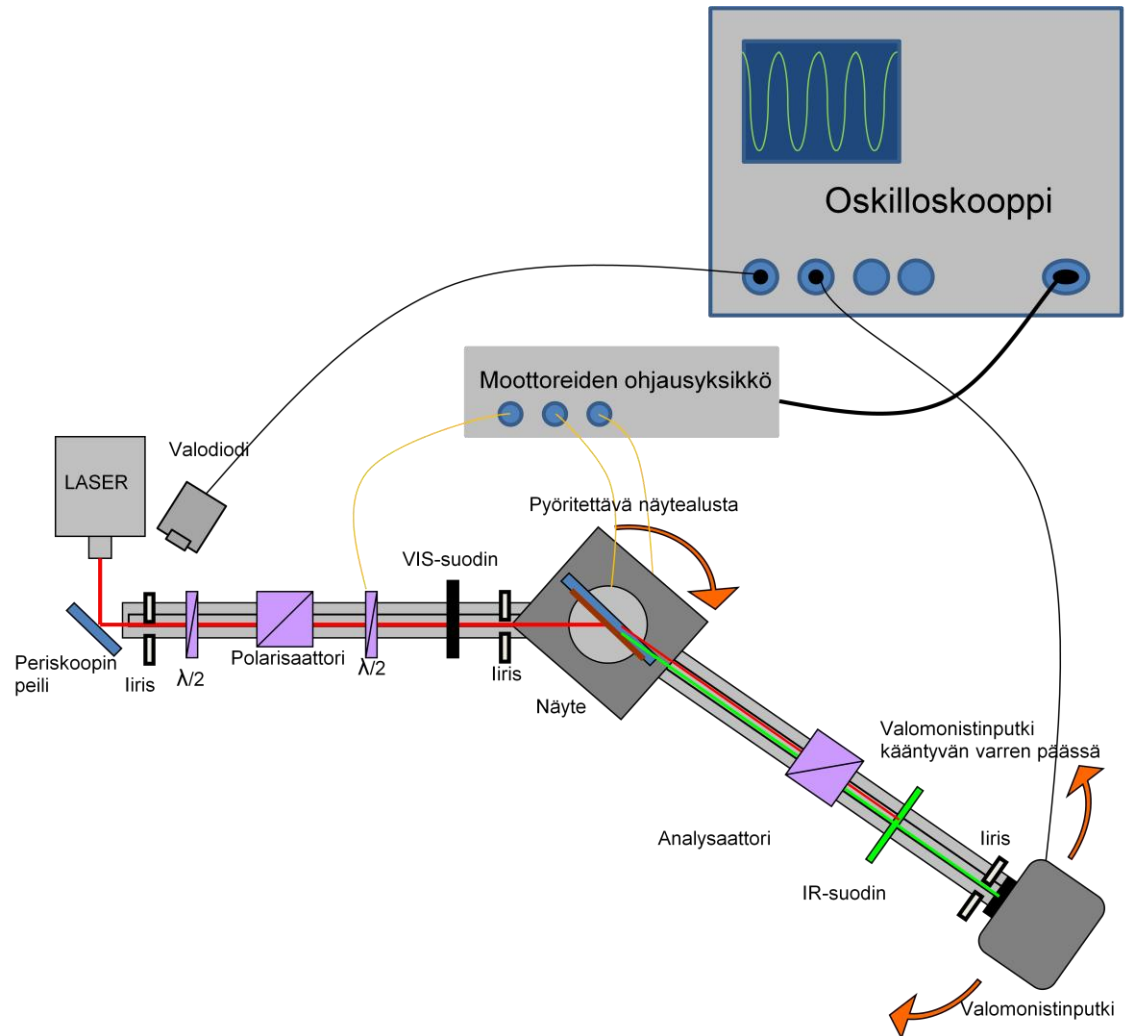
Työn tarkoituksena oli tutkia ferroelektristen näytteiden epälineaarisia optisia ominaisuuksia mittausten avulla. Tästä johtuen oikeanlaisen koejärjestelyn rakentaminen oli erittäin oleellista työn onnistumisen kannalta. Tämän luvun alkuosassa esitellään työssä käytetty mittauslaitteisto ja sen tärkeimmät komponentit. Luvun loppuosassa esitetään tutkituille näytteille tehdyt erilaiset mittaukset.

4.1 Mittausjärjestely

Koska tämän työn mittauksissa oltiin kiinnostuneita ainoastaan näytteissä syntyvien taajuuskahdennettujen signaalien suhteellisista suuruuksista, voitiin mittausjärjestely pitää yksinkertaisena. Tämän ansiosta mittausjärjestelyyn ei tarvinnut erilaisten mittausten välillä tehdä suuria muutoksia, joten mittaustulokset pysyivät paremmin vertailukelpoisina.

Mittauksissa näytettä valaistiin pulssitetulla infrapunalaserilla, ja näytteessä syntynyt taajuuskahdennettu valo havaittiin oskilloskooppiin kytketyllä valomonistinputkella. Tulokset kerättiin ja mittauksia hallittiin LabView-ohjelmointikielellä koodatulla tietokoneohjelmalla.

Mittauksissa käytettiin Pauliina Armholtin suunnittelemaa ja rakentamaa optista mittalaitetta, jossa sekä näyte että detektori ovat moottorien avulla tarkasti käännettävissä (Armholt 2010). Molemmat moottorit ovat tietokoneohjattuja, mikä tekee mahdolliseksi suuren automaation tason mittauksissa. Näytettä kääntämällä laserin tulokulmaa näytteelle voidaan hallita, ja detektorin kääntäminen tekee mahdolliseksi tarvittaessa nopean siirtymisen läpäisymittauksista heijastusmittauksiin. Moottoreita voidaan kääntää asteen sadasosan tarkkuudella, joten näyte ja detektori saadaan aina säädettyä erittäin tarkasti haluttuun asentoon. Kaikki optiset komponentit kiinnitetään laitteessa kiskoihin, joten kaikki osat ovat sivuttaissuunnassa tarkasti linjassa. Mittauslaitteisto on esitetty yksityiskohtaisesti kuvassa 4.1



Kuva 4.1. Mittausjärjestelyn kaavakuva. Valonlähteenä toimii pulssitettu Nd:YAG infrapunalaser. Säde ohjataan periskoopin peileillä tarkasti mittalaitteen kiskon suuntaiseksi. Puoliaaltolevyn ja polarisaattorin avulla säteen voimakkuutta voidaan säätää. VIS-suodin poistaa säteestä näkyvän valon aallonpituudet jotta näytteelle tulee vain infrapunavaloa. Ennen säteen havaitsemista valomonistinputkella säteestä suodatetaan pois IR-suotimella infrapuna-aallonpituudet. Valomonistinputken signaali tallennetaan oskilloskoopille. Oskilloskoopin kautta hallitaan myös moottoreiden ohjausyksikköä, jonka avulla näytteen, valomonistinputken ja puoliaaltolevyn kulmia voidaan muuttaa.

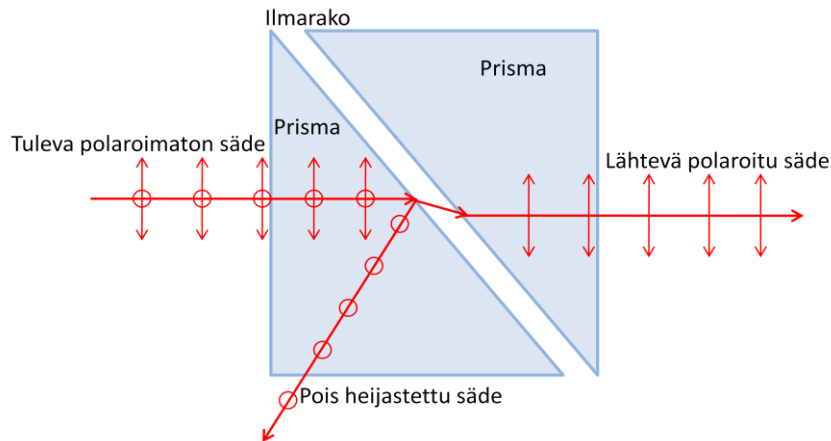
Säteilyn lähteenä käytettiin pulssitettua Nd:YAG pikosekuntilaseria, jonka pulssin pituus on 60 ps ja energia 0.15 mJ. Lasersäteen aallonpituus on 1064 nm, eli näytettä valaistiin infrapunavalolla.

Koska näytteen pidikkeen pyörítettävä alusta oli moottorin koon takia huomattavasti lasersäteen ulostuloaukkoa korkeammalla optisen pöydän tasosta, täytyi lasersäteen korkeutta muuttaa periskoopin avulla. Periskoopin peilit tarjosivat myös erinomaisen työkalun lasersäteen suunnan hienovaraiseen säätelyyn, mikä oli

tärkeää mittausten vaatiman lasersäteen tarkan kohdistamisen takia. Laserista tuleva pulssitettu säde suunnattiin peilien avulla kulkemaan tarkasti mittalaitteen kiskon suuntaisesti. Tämä suuntaus tarkistettiin kiskoon kiinnitettyjen kolmen neulanreiän avulla. Kaksi ensimmäistä neulanreikää oli kiinnitetty mittalaitteen näytettä edeltävään, kiinteässä kulmassa olevaan kiskoon. Nämä kaksi pysyivät aina paikoillaan, ja niiden avulla lasersäde voitiin kohdistaa kulkemaan tarkasti mittalaitteen kiskon suuntaisesti. Kolmas neulanreikä oli mittalaitteen jälkimmäisen, kääntyvän kiskon päässä. Näin voitiin etsiä hyvin tarkasti tälle kiskolle nollakulma eli kulma, jossa lasersäde kulkee kaikkien kolmen neulanreiän läpi. Käännettävän kiskon täytyi olla tässä kulmassa läpäisymittauksia tehtäessä.

Koska mittaukset suoritettiin käyttäen pulssitettua laseria, täytyi oskilloskoopin mittaustaajuus saada synkronoitua laserin pulssitaajuuden kanssa. Tämän vuoksi periskoopin peilin viereen asetettiin oskilloskooppiin kytketty valodiodi, joka mittasi signaalia peilin heijastuksesta. Kun oskilloskooppi saa valodiodilta ennalta asetetun kynnysarvon ylittävän nousevan signaalin, se tulkitsee laserpulssin olevan tulossa ja aloittaa mittauksen. Näin oskilloskoopin mittaukset saadaan synkronoitua tarkasti laserin pulssien kanssa.

Peilin jälkeen tarkasti kiskon suuntaiseksi säädetty lasersäde kulki pyöritettävässä pidikkeessä olevan kvartsisen puolialtlevyn läpi. Tämän aaltolevyn kulmaa muuttamalla voitiin säätää säteen lineaarista polarisaatiotasoa. Aaltolevyn jälkeen lasersäde kulki Glan-polarisaattorin läpi. Koska polarisaattori päästää läpi vain tiettyä lineaarista polarisaatiokomponenttia, ja koska puolialtlevyn orientaatiota muuttamalla laserin polarisaatiotasoa voidaan kääntää, saatiin polarisaattorin läpi tulevasta säteestä halutun vahvuinen. Lisäksi polarisaattorin läpi kulkeneen säteen tiedettiin olevan lineaarisesti polaroitua polarisaattorin määräämässä suunnassa. Kaavakuva ja selitys Glan-polarisaattorin toiminnasta ovat kuvassa 4.2.



Kuva 4.2 Glan-polarisaattori. Glan-polarisaattori koostuu kahdesta prismasta, joiden välissä on ohut kerros ilmaa. Prismat on valmistettu materiaalista, jolla on korkea kahtaistaitavuus, eli materiaalin taitekerroin on erilainen valon eri polarisaatiokomponenteille. Valon kuljettua ensimmäisen prisman läpi se saapuu prisman ja ilman rajapinnalle. Koska valo saapuu optisesti tiheämmästä aineesta harvempaan se kokonaiseijastuu, mikäli sen tulokulma ilmaan ylittää taitekerrointen määräämän kriittisen kulman. Prismojen välinen kulma on säädetty siten, että valon toinen polarisaatiokomponentti (s) kokonaiseijastuu ja toinen (p) läpäisee prisman. Jälkimmäinen prisma suuntaa polarisaattorin läpäisevän säteen takaisin alkuperäiseen suuntaan.

Seuraavaksi säde ohjattiin vielä toisen puolialtlevyn läpi. Tämän puolialtlevyn avulla lasersäteen lineaarisen polarisaation suuntaa voitiin säätää vaivattomasti ilman että polarisaattorin orientaatiota tarvitsi muuttaa. Näin edellisessä kappaleessa esitetty lasersäteen tehon säätäminen piti tulevan säteen voimakkuuden yhtä suurena vaikka polarisaatiota käännettiin. Tämä aaltolevy oli kiinnitetty moottoroituun pidikkeeseen, jota voitiin hallita tietokoneeseen kytketyn ohjausyksikön (Newport ESP 300) avulla. Näin aaltlevyn asento voitiin nopeasti muuttaa tarkasti halutuksi ja sen kääntäminen mittausten aikana oli automatisoitu.

Aaltlevyn ja polarisaattorin jälkeen säteestä suodatettiin näkyvän valon suotimen avulla kaikki paitsi laserista tuleva alkuperäinen 1064 nm:in infrapuna-aallonpituus pois. Näin varmistettiin, että näytteelle ei tullut näytettä edeltävissä optisissa komponenteissa mahdollisesti syntynyttä taajuuskahdennettua signaalia, vaan ainoastaan laserista peräisin ollutta infrapunasäteilyä.

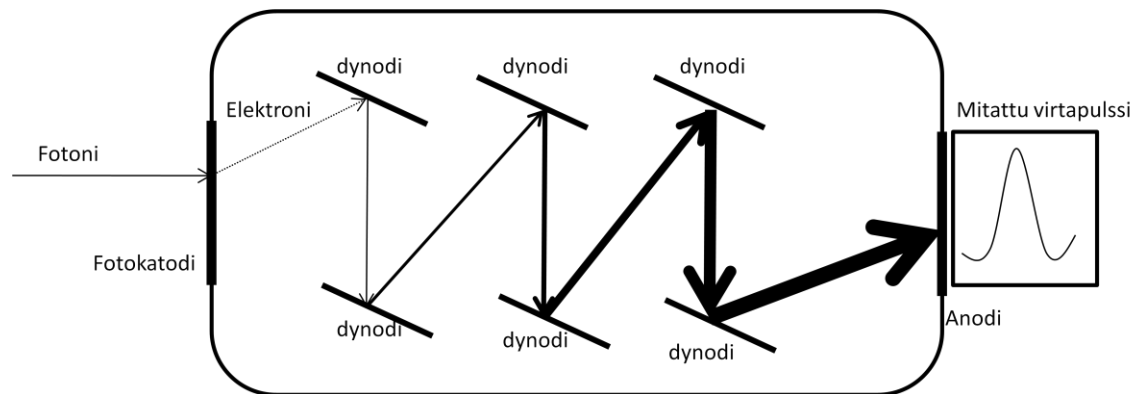
Mittauksissa haluttiin kääntää näytteitä, joiden homogeenisuudesta ei ollut tarkkaa tietoa. Tämän vuoksi oli ensiarvoisen tärkeää, että lasersäde osui näytteelle kohdassa, joka oli tarkasti näytealustan pyörimiskeskisteessä. Näin voitiin varmistaa, että laserin osumakohta näytteessä ei muuttunut tulokulmaa muutettaessa. Mitattavassa signaalissa mahdollisesti nähtävät erot olivat siis tulokulman muutoksen aiheuttamia, eivätkä peräisin näytteen epähomogeenisuudesta. Näytteen pidikkeen pyöritettävä

alusta oli kytketty samaan ohjausyksikköön kuin aiemmin mainittu puolialtolevyn pidike. Näin myös laserin tulokulma näytteelle hallittiin tietokoneohjatusti.

Koska työssä haluttiin myös tutkia näytteiden isotrooppisuutta, käytettiin näytepidikettä, jolla näytettä voitiin pyörittää tarkasti näytteen pintaa vastaan kohtisuoran akselin ympäri. Tämä aiheutti lisähaasteen laserin kohdistamiseen, sillä lasersäteen täytyi osua myös tämän pyöriksen keskikohtaan, jotta epähomogeenisuus ei pääsisi vaikuttamaan mittauksiin.

Osassa mittauksista säde kulki näytteen jälkeen analysaattorin läpi, jotta voitiin tarkasti tietää, mitä näytteessä syntyvän säteilyn polarisaatiokomponenttia mitattiin. Mittauksissa, joissa ei oltu kiinnostuneita näytteellä syntyvän säteilyn polarisaatiosta, analysaattori poistettiin koejärjestelystä. Ennen detektoria säteestä suodatettiin infrapunasuotimen avulla kaikki laserista tuleva alkuperäinen 1064 nm säteily pois, jotta detektoriin tulisi ainoastaan näytteessä syntynyttä taajuuskahdennettua säteilyä.

Näytteessä syntynyt taajuuskahdennettu valo kerättiin valomonistinputkella (Hamamatsu H6779-01) joka oli kytketty oskilloskooppiin (LeCroy). LabView-ohjelmointikielellä toteutettu mittaushjelma tallensi mittaustulokset tietokoneelle. Valomonistinputken yksinkertaistettu kaavakuva ja toimintaperiaate esitetään kuvassa 4.3.



Kuva 4.3 Fotonin saapuessa valomonistinputken fotokatodille, siitä irtaava valosähköisen ilmiön seurauksena elektroni. Tämä elektroni kiihdytetään sähkökentällä ja ohjataan valomonistinputken sisällä tyhjiössä elektronimonistajaan. Elektronimonistaja koostuu useista dynodeista. Sähkökentällä kiihdytetty elektroni osuu dynodiin ja irrottaa siitä kiihdytyksen lisäämän energian avulla useita elektroneja, jotka kiihdytetään jälleen sähkökentällä. Näin valomonistinputken sisällä etenevä elektronijoukko kasvaa jokaisessa portaassa. Lopulta elektronit osuvat anodille, jossa ne rekisteröidään virtapulssina. Tämä on signaali, jonka oskilloskooppi saa valomonistinputkelta.

Koska valomonistinputkeen saapuvien fotonien määrä ei ole vakio lyhyellä aikavälillä, oskilloskooppi lukee mittauksissa 500 valomonistinputken signaalipulssia ja laskee niistä keskimääräisen pulssimuodon. Tämän pulssimuodon oskilloskooppi lähettää mittausohjelmalle mittausdatana.

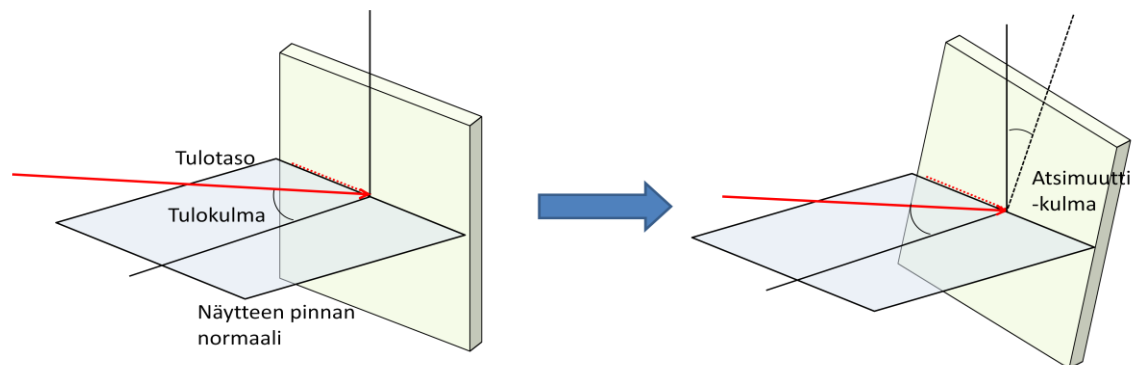
Pulssimuotoisia signaaleja on hyvin vaikea analyttisesti vertailla keskenään, joten oskilloskoopilta saatu mittausdata täytyi muokata helpommin käsiteltävään muotoon ennen tallentamista. Tämän vuoksi työssä käytetty mittausohjelma integroi saamansa keskiarvopulssin pinta-alan. Integraalista saatu numeroarvo oletettiin suoraan verrannolliseksi valomonistinputkeen saapuvan taajuuskahdennetun säteilyn intensiteetin kanssa ja mittausohjelma tallensi sen mittauksen datapisteeksi.

4.2 Suoritetut mittaukset

Kaikissa tämän työn mittauksissa käytettiin kuvassa 4.1 esitetyn kaltaista mittausjärjestelyä. Mittausjärjestelyyn mittauksen luonteen takia mahdollisesti tehdyt muutokset mainitaan aina erikseen. Kaikissa mittauksissa näytteet asetettiin pidikkeeseen siten, että lasersäde tuli näytepuolelle ja poistui substraatin puolelta.

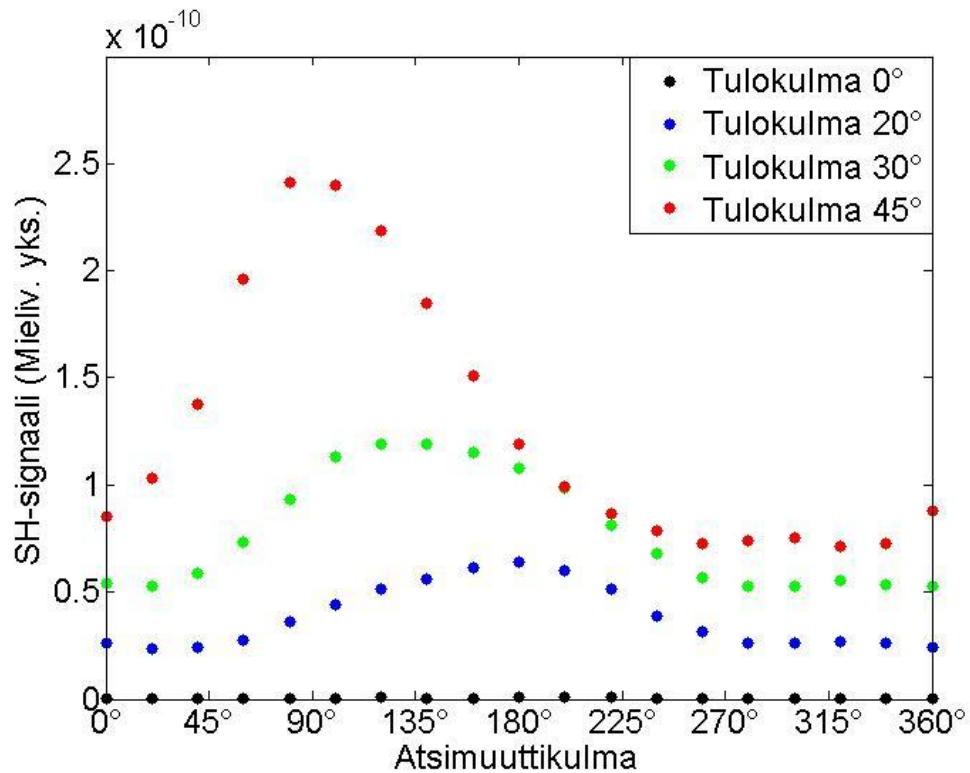
4.2.1 Atsimutaaliset tulokulmamittaukset

Ensimmäiseksi jokaisen näytteen SHG-signaali mitattiin tulokulman funktiona. Koska näytteiden mahdollisesta epäisotrooppisuudesta ei tässä vaiheessa tiedetty mitään eikä ollut mitään keinoa tietää näytehilojen suunnista, päätettiin jokaisella tutkittavalla tulokulmalla pyörittää näytettä näytteen pinnan normaalin ympäri. Tämä kulma nimetään atsimuuttikulmaksi, ja tästä eteenpäin tässä työssä näytteen pyörittystä näytteen pinnan normaalin ympäri kuvan 4.4 osoittamalla tavalla sanotaan atsimuuttikulman muuttamiseksi.



Kuva 4.4 Näytteen kääntöä näytteen pinnan normaalin ympäri kutsutaan atsimuuttikulman muuttamiseksi. Atsimuuttikulma on oikeanpuoleisessa kuvassa mustan yhtenäisen ja mustan katkoviivan välinen kulma.

Tässä mittauksessa ei oltu kiinnostuneita tulevan laserin tai mitattavan signaalin polarisaatioista, joten kuvassa 4.1 esitetystä mittaussjärjestelystä poistettiin jälkimmäinen puolialtolevy ja analysaattori. Näytteelle saapuva laservalo oli siis p-polaroitua ja valomonistinputkella havaittiin syntyvän taajuuskahdennetun säteilyn kaikkia polarisaatiokomponentteja. Näytteistä saatu SHG-signaali mitattiin tulokulmilla 0° , 20° , 30° ja 45° . Jokaisella tulokulmalla näytteen atsimuuttikulmaa muutettiin 20° askelin kunnes oli kierretty 360° . Jokaisella atsimuuttikulman arvolla mitattiin kolme datapistettä, joista otettiin keskiarvo kohinan vähentämiseksi. Tyypillisen mittaussarjan tulos yhdelle näytteelle on esitetty kuvassa 4.5.



Kuva 4.5 Tyypillinen mittaussarjan tulos tutkittaessa tulokulman vaikutusta näytteen taajuuskahdennettuun vasteeseen atsimuuttikulman funktiona. x-akselilla ovat atsimuuttikulman arvot asteina ja y-akselilla mitattu taajuuskahdennettu signaali mielivaltaisissa yksiköissä. Eri tulokulmilla tehdyt mittaukset on erotettu eri väreillä.

4.2.2 Atsimutaalinen polarisaatiomittaus

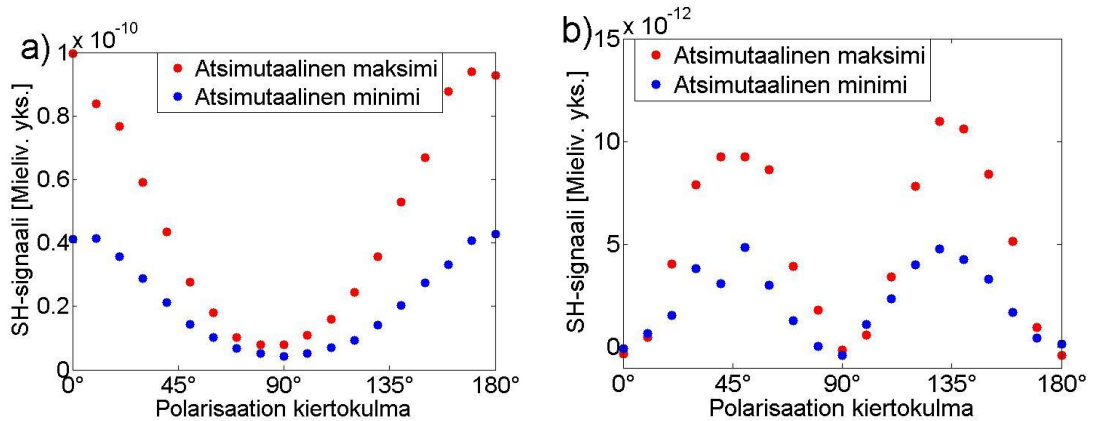
Koska työssä haluttiin selvittää näytteiden tarkkaa rakennetta, tarvittiin tietoa kuinka mitattavan SHG-signaalin suuruus riippuu tulevan valon polarisaatiotilasta ja mitattavan signaalin polarisaatiosta. Tämän vuoksi yhdelle näytteelle tehtiin sarja mittauksia, joissa siinä syntyvän taajuuskahdennetun signaalin atsimuuttiriippuvuutta tutkittiin näytteelle tulevan ja näytteellä syntyvän säteilyn eri polarisaatiotiloilla. Mitatut tulevan säteilyn polarisaatiot olivat lineaarinen p-polarisaatio (p), lineaarinen

s -polarisaatio (s) ja lineaarinen polarisaatio 45° kulmassa edellisiin nähden (sp). Näille kaikille mitattiin taajuuskahdennettu signaali kolmella eri ulostulopolarisaatiolla. Analysaattorilla päästettiin läpi joko p -polaroitu SHG-signaali (p), s -polaroitu signaali (s) tai analysaattori poistettiin kokonaan ja mitattiin kaikki tuleva SHG-signaali (kok). Taajuuskahdennettu signaali mitattiin siis yhdeksällä eri polarisaatioyhdistelmällä: p - p , p - s , p - kok , s - p , s - s , s - kok , sp - p , sp - s ja sp - kok , missä ensimmäinen osa kertoo tulevan polarisaation ja jälkimmäinen osa kertoo mitatun signaalin polarisaation. Laserin tulokulma oli kaikissa mittauksissa 30° .

Koska näytteessä syntyvä taajuuskahdennettu säteily on eri lineaaristen polarisaatiokomponenttien kombinaatio, tulee kullakin sisääntulolla ulostulevan kokonaissäteilyn olla yhtä suuri kuin sen s - ja p -polaroitujen komponenttien summa. Tässä työssä tehdyissä mittauksissa näin ei kuitenkaan käynyt, vaan kokonaissäteilyn suuruus oli johdonmukaisesti hieman yli 10 prosenttia suurempi kuin komponenttien summa. Tämä selittyy kuitenkin polarisaatiokomponentteja mitattaessa mittausjärjestelyyn lisätyllä analysaattorilla, jonka pinta heijastaa osan sille saapuvasta säteilystä pois.

4.2.3 Polarisaatiomittaukset

Edellisessä mittaussarjassa havaittiin, että tutkittavan näytteen taajuuskahdennettu vaste riippuu sille tulevan valon polarisaatiosta. Koska signaali oli kuitenkin atsimuuttikulman suhteen samankaltainen kuin ilman polarisaation säätöä tehdyissä mittauksissa, päätettiin kaikille näytteille tehdä tarkat polarisaatiomittaukset ilman



Kuva 4.6 Tyypillinen mittaussarjan tulos polarisaatiomittauksissa. Kuvassa on esitetty näytteestä BT-ST12 mitatun taajuuskahdennetun signaalin riippuvuus näytteelle tulevan valon polarisaatioista. Kuvassa 4.6 a) on mitattu näytteessä syntyvä p -polaroitu ja kuvassa 4.6 b) s -polaroitu taajuuskahdennettu signaali. Polarisaation kiertokulma on ilmoitettu poikkeamana p -polarisaation tasosta. Mittaukset tehtiin sekä maksimi- että minimisignaalin tuottaneella atsimuuttikulman arvolla.

tarkkaa atsimuuttikulman säätöä. Nämä mittaukset tehtiin jokaiselle näytteelle kahdella eri atsimuuttikulmalla joiden väli oli 180° . Kummallakin atsimuuttikulmalla mitattiin näytteessä syntyneen taajuuskahdennetun säteilyn s - ja p -polaroidut komponentit erikseen. Näytteelle tulevan lasersäteilyn polarisaatiota käännettiin puolialtolevyn avulla 10° askelin 180° . Jokaisella askeleella otettiin yksi mittauspiste, joka tallennettiin tietokoneen muistiin. Tyypillinen mittaussarjan tulos yhdelle näytteelle on esitetty kuvassa 4.6.

5. Näytteet

Työssä tutkittiin mittausten avulla ferroelektristen superhilanäytteiden epälineaarisia optisia ominaisuuksia. Työssä tutkitut näytteet oli valmistettu Oulun Yliopiston Mikroelektroniikan ja Materiaalifysiikan Laboratoriossa. Näytteet valmistettiin pulssilaserkerrostuksella (PLD, Pulsed Laser Deposition). PLD:ssä kohdeaineet, eli bariumtitanaatti ja strontiumtitanaatti, sekä magnesiumoksidisubstraatti, jolle näyte haluttiin valmistaa, olivat happikammiossa. Kohdeaineita höyrystettiin vuorotellen pulssilaserilla. Höyrystynyt kohdeaine muodosti ohutkalvon substraatin pinnalle. Tällä menetelmällä valmistettujen superhilojen kerrospaksuuksia kyettiin kontrolloimaan erittäin tarkasti tunnettujen kerrostumisnopeuksien ansiosta. Tutkittavia näytteitä oli yhteensä kahdeksan. Työn varsinaisena tutkimuskohteena olivat neljä superhilanäytettä erilaisilla valmistusparametreilla. Näille referenssinäytteinä toimivat kaksi puhdasta bariumtitanaatti- ja yksi strontiumtitanaattinäyte. Kaikki näytteet olivat magnesiumoksidisubstraatilla, joten viimeisenä näytteenä oli puhdas magnesiumoksidinäyte. Tässä luvussa käydään läpi ferroelektrisyyden perusteita, superhilarakenteiden yleisiä ominaisuuksia ja esitellään työssä tutkitut näytteet.

5.1 Ferroelektrisyys

Useimmat aineet ovat polarisoitumattomia, kun niihin ei kohdistu ulkoista sähkökenttää. Toisin sanoen niiden staattinen DC-polarisaatio on nolla. Tällaisia aineita kutsutaan dielektriseksi tai paraelektriseksi aineiksi. Dielektristen aineiden polarisaatio riippuu lineaarisesti ja paraelektristen aineiden epälineaarisesti ulkoisesta sähkökentästä. On kuitenkin olemassa aineita, joilla on spontaania polarisaatiota ilman ulkoisen sähkökentän vaikutusta. Tällaisia aineita kutsutaan ferroelektriksi. Aine on yleensä ferroelektrinen vain tietyn lämpötilan, aineen ns. Curie-lämpötilan T_c , alapuolella. Tämän lämpötilan yläpuolella aine on paraelektrinen. Ferroelektristen aineiden erikoispiirteenä on myös, että spontaanin polarisaation suunta voidaan muuttaa ulkoisen kentän avulla. Näin ollen ferroelektrisen aineen polarisaation riippuvuus sähkökentästä muodostaa hystereesisilmukan. Tämä ilmiö on vastaava kuin ferromagneettisten aineiden magnetoituminen ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta. (Lines & Glass 1979)

Ferroelektriset aineet kiinnostavat tutkijoita, koska niiden polarisaation hystereesiominaisuutta voidaan käyttää eräänlaisena muistifunktiona. Aineen polarisaatio seuraa ulkoisen kentän muutoksia hystereesisilmukan mukaisesti ja jää käyrän määräämään arvoon ulkoisen kentän poistuessa. Tämä remanenssipolarisaatio säilyy aineessa, ellei aineeseen kohdistu uutta ulkoista sähkökenttää. Näin aine kykenee tallentamaan siihen kohdistuneen ulkoisen kentän, ja se voidaan lukea aineeseen jääneestä polarisaatiosta. (Scott 2000)

Ferroelektristen aineiden ominaisuus spontaaniin sähkökentän avulla hallittavaan polarisaatioon tekee ne kiinnostaviksi myös säädettävän kapasitanssin kondensaattorien valmistuksessa. Ferroelektrinen kondensaattori koostuu kahdesta elektrodista joiden välissä on ferroelektristä materiaalia. Ferroelektristen aineiden korkea permittiivisyys mahdollistaa hyvin pienten säädettävien kondensaattoreiden valmistuksen. (Wu et al. 1998; Tagantsev et al. 2003,)

Aineen sisäiset sähköiset dipolimomentit ovat yhteydessä hilarakenteeseen, joten muutos hilarakenteessa muuttaa samalla dipolimomentteja eli aineen spontaania polarisaatiota. Hilarakennetta muuttavat tekijät ovat rakenteeseen kohdistuva ulkoinen voima, joka aiheuttaa hilan venymän, ja lämpötilan muutos. Ulkoisesta voimasta johtuvaa spontaanin polarisaation muutosta kutsutaan piezoelektriseksi ja lämpötilan muutoksesta johtuvaa polarisaation muutosta kutsutaan pyroelektriseksi. Koska ferroelektriset aineet ovat herkkiä ulkoisen voiman ja lämpötilan muutoksille ja niillä on aiemmin kuvailtu muistiominaisuus, niillä on sovelluksia sensoreiden valmistuksessa. (Whatmore et al. 1990; Turner et al. 1994)

5.2 Superhila

Superhilaksi kutsutaan rakennetta, jossa on jaksollisesti vaihtelevina kerroksina kahta tai useampaa eri ainetta. Tällaisella rakenteella on jaksollisuutta sekä näiden kerrosten sisällä että eri kerrosten muodostamassa rakenteessa. Superhilojen ominaisuuksiin vaikuttavat sekä rakenteen muodostavat materiaalit että superhilarakenteen jaksollisuus. Superhilarakenteiden avulla on optimoitu rakenteita, joiden ominaisuudet poikkeavat kummankin superhilassa käytetyn aineen ominaisuuksista. Esimerkiksi yhdistämällä elastista ja epäelastista ainetta kytetään valmistamaan rakenteita, joiden mekaaninen lujuus on huomattavasti alkuperäisiä aineita suurempi. (Helmersson et al. 1987; Yasar et al. 1998)

Toinen mielenkiintoinen käyttömahdollisuus superhilarakenteille on puolijohdetekniikka. Yhdistämällä superhilarakenteessa kahta eri vyöaukon puolijohdemateriaalia, on voitu valmistaa erittäin hienoja puolijohderakenteita, jotka tunnetaan kvanttirakenteina. Tämän työn kannalta puolijohderakenteet eivät kuitenkaan ole merkittäviä, eikä niitä käsitellä tässä yhteydessä enempää.

Puolijohdesuperhiloista tehtyä tutkimusta löytyy muun muassa seuraavista lähteistä (Sai-Halasz et al. 1977; Abeles & Tiedje 1983; Jungwirth 1999).

Superhilarakenteiden avulla on muokattu myös aineiden optisia ominaisuuksia. Superhilarakenteiden on todettu vaikuttavan aineen dielektrisiin ja optisiin ominaisuuksiin. Muun muassa superhilaran permittiivisyyden ja taitekertoimen on todettu riippuvan superhilaran jaksollisuudesta. (Tsurumi et al. 2002) Myös tässä työssä käytetyn bariumtitanaatti-strontiumtitanaatti –superhilarakenteen lineaarisista ja epälineaarisista optisista ominaisuuksista on tehty tutkimusta, mutta tutkittavaa on yhä paljon.

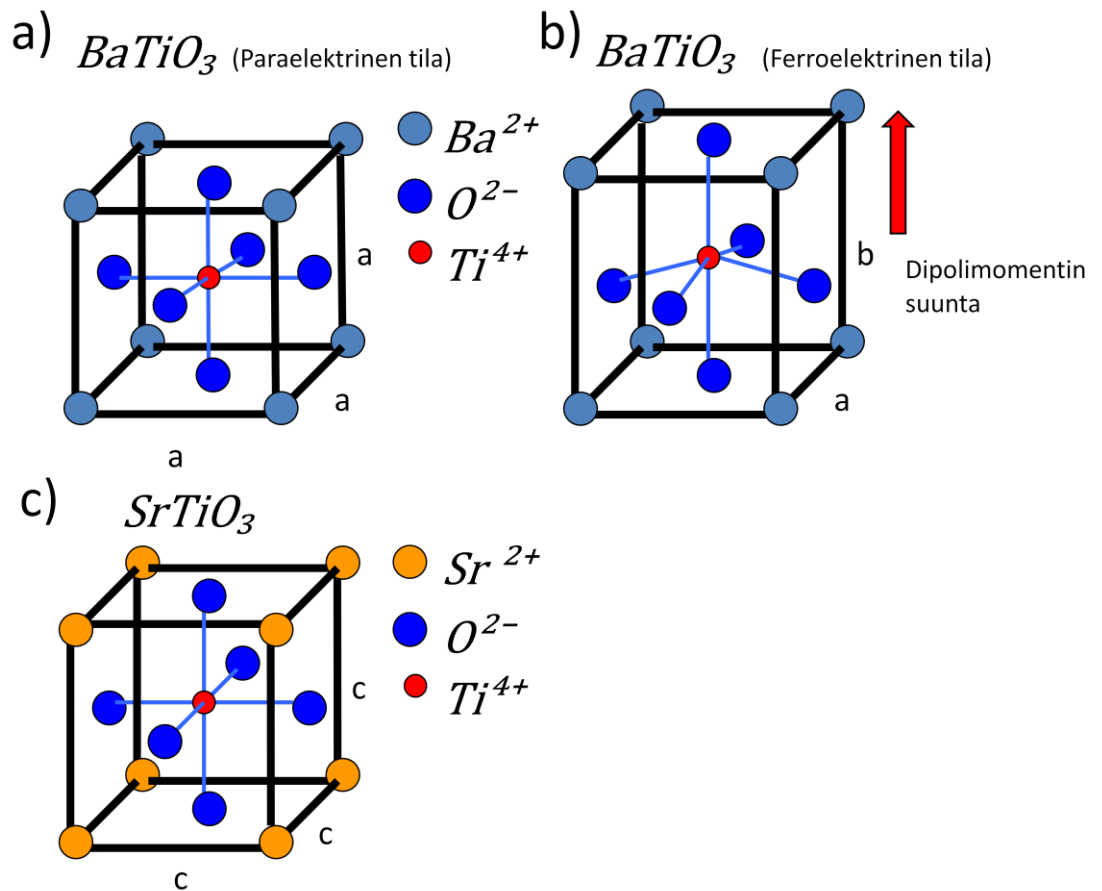
5.3 Bariumtitanaatti (BTO)

Paraelektrisessä tilassa bariumtitanaatin hilarakenne on kuutiollinen, eli yksikkökopin jokainen tahko on neliö ja jokainen kulma on suuruudeltaan 90°. Yksikkökopin jokaisessa kulmassa on positiivisesti varautunut (+2) barium-ioni, ja jokaisen tahkon keskellä on negatiivisesti varautunut (-2) happi-ioni. Lisäksi jokaisen yksikkökopin keskellä on yksinäinen positiivisesti varautunut (+4) titaani-ioni. Yksikkökopin kokonaisvaraus on siis:

$$\frac{8 * (+2)}{8} + \frac{6 * (-2)}{2} + (+4) = 0, \quad (5.1)$$

missä suluissa olevat arvot ovat ionien varaukset, osoittajassa olevat kertoimet kertovat niiden määrän yksikkökopissa ja nimittäjän kertoimet kertovat moneenko yksikkökoppiin kunkin ionin varaus jakaantuu. Yksikkökopin kokonaisvaraus on nolla ja sähkövaraukset ovat symmetrisesti jakautuneet, joten polarisaatiota ei ole.

Ferroelektrisessä tilassa bariumtitanaatin yksikkökoppi on venynyt yhdessä suunnassa (nimitään z-suunnaksi) muuttuen kuutiollisesta tetragoniseksi. Yksikkökopin kulmat ovat yhä 90°, mutta sivutahkot eivät enää ole neliöitä vaan suorakulmioita, joiden sivujen pituudet ovat 4,308 Å ja 3,994 Å. Ionien suhteelliset paikat hilassa ovat muuttuneet siten, että titaani-ioni ei enää ole z-suunnassa yksikkökopin keskitasossa, vaan hieman siirtynyt. Vastaavasti paraelektrisessä tilassa sivutahkojen keskellä olevat happi-ionit ovat siirtyneet z-suunnassa vastakkaiseen suuntaan titaaniin nähden. Happi- ja titaani-ionien vastakkaismerkkisistä varauksista johtuen yksikkökoppi ei ole enää sähköisesti neutraali, vaan siihen on muodostunut z-suuntainen polarisaatio. Kuvassa 5.1 on esitetty bariumtitanaatin yksikkökopin rakenne paraelektrisessä ja ferroelektrisessä tilassa.



Kuva 5.1 Bariumtitanaatin yksikkökopin rakenne paraelektrisessä (a) ja ferroelektrisessä (b) tilassa, sekä strontiumtitanaatin yksikkökopin rakenne (c). Punainen nuoli bariumtitanaatin ferroelektrisessä tilassa kuvaa yksikkökopin dipolimomentin suuntaa.

5.4 Strontiumtitanaatti (STO)

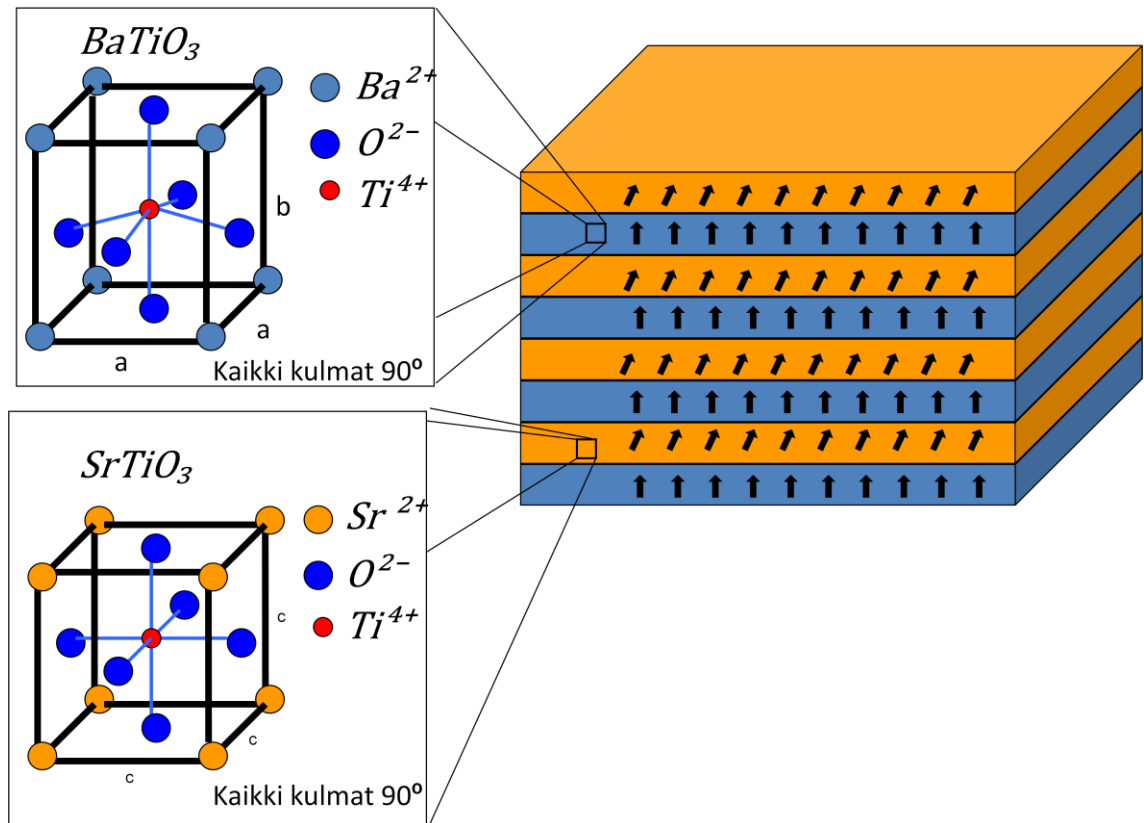
Strontiumtitanaattihila on vapaana kuutiollinen, eli yksikkökopin jokainen kulma on 90° , ja kaikki sivut ovat yhtä pitkiä. Strontiumtitanaattihilan yksikkökopin sivun pituus (hilavakio) on $3,905 \text{ \AA}$. Yksikkökopin jokaisessa kulmassa on positiivisesti varautunut (+2) strontium-ioni, ja jokaisen tahkon keskellä negatiivisesti varautunut (-2) happi-ioni. Kuution keskellä on positiivisesti varautunut (+4) titaani-ioni. Yksikkökopin kokonaisvaraus on nolla ja se on sähköisesti neutraali, koska varaukset ovat sijoittuneet symmetrisesti. Strontiumtitanaatin yksikkökopin rakenne on esitetty kuvassa 5.1

5.5 Bariumtitanaatti-strontiumtitanaatti –superhila

Erilaisten kerrosten lisäksi superhilan ominaisuuksiin vaikuttaa myös kerrosten muodostama superhilarakenne. Superhilan ominaisuudet ovat erilaiset kuin sen muodostavien aineiden ominaisuuksien summa. Tämä johtuu sekä superhilan jaksollisesta luonteesta että superhilarakenteen lukuisista rajapinnoista. Koska superhilassa yhdistyy kahta erilaista ainetta, ne eivät voi käyttäytyä rajapinnoilla samoin kuin vapaana. Tässä työssä tutkittujen näytteiden hilavakiot poikkesivat toisistaan vähän. Bariumtitanaatin yksikkökopin dimensiot ferroelektrisessä tilassa ovat 3,994 ja 4,308 Å, ja strontiumtitanaatin yksikkökopin sivun pituus, eli hilavakio, on 3,905 Å. (Okazaki & Kawaminami 1973; Kwei et al. 1993) Koska strontiumtitanaatin hilavakio on pienempi kuin bariumtitanaatin, rajapinnoilla bariumtitanaatin yksikkökoppeihin kohdistuu puristava rasitus. Vastaavasti strontiumtitanaatin yksikkökoppeihin kohdistuu venyttävä rasitus.

Teoreettinen tutkimus rajapintojen rasituksen vaikutuksesta DC-polarisaatioon osoittaa, että bariumtitanaattikerrokseen kohdistuva venyttävä rasitus säilyttää bariumtitanaatin DC-polarisaation z -suunnassa. Strontiumtitanaattikerrokseen kohdistuva puristus puolestaan muodostaa z -suuntaisen DC-polarisaatiokomponentin myös strontiumtitanaattikerrokseen. Kerrosten ollessa riittävän ohuita, superhilan z -suuntainen polarisaatio on likimain vakio läpi koko superhilan, laskien hieman STO-kerroksissa. Kerrospaksuuden kasvaessa z -suuntaisen polarisaation arvo ei enää pysy vakiona, vaan laskee huomattavasti STO-kerrosten keskiosassa. (Johnston et al. 2005)

Venyttävän hilajännityksen vaikutuksesta STO-hilaan muodostuu myös xy -tasossa DC-polarisaatiokomponentti (Hiltunen et al. 2008). Koska BTO-hila ei polaroidu tässä suunnassa, täytyy DC-polarisaation rajapinnoillakin olla nolla. Näin ollen polarisaatio xy -tasossa kasvaa lähestyttäessä STO-kerroksen keskustaa. Tämän DC-polarisaation voimakkuus kasvaa STO-kerrosten suhteellisen paksuuden kasvaessa. Nämä kaksi polarisaatiota eivät ole riippumattomia toisistaan. Kun z -suuntaisen komponentin arvo kasvaa, xy -tasossa olevan komponentin arvo pienenee. Näin kokonaispolarisaatio pysyy likimain vakiona koko näytteen läpi. Bariumtitanaatti-strontiumtitanaatti -superhilan rakenne ja polarisaation suunnat esitetään kuvassa 5.2.



Kuva 5.2 Bariumtitanaatti-strontiumtitanaatti-superhilarakenne. Kuvassa turkoosit kerrokset kuvaavat barium- ja oranssit kerrokset strontiumtitanaattikerroksia. Pienet mustat nuolet kuvaavat kerrosten keskimääräisen DC-polarisaation suuntaa.

5.6 Aiempaa tutkimusta

Bariumtitanaatti on runsaasti tutkittu aine sen epälineaaristen optisten ominaisuuksien ja ferroelektrisen luonteen takia. *Setter* et al. ovat tutkineet yleisesti erilaisten ferroelektristen ohutkalvojen ominaisuuksia ja sovelluksia (*Setter* et al. 2006). *Tong Zhao* et al. ovat puolestaan tutkineet bariumtitanaattikalvojen sähköisiä ja optisia ominaisuuksia (*Zhao* et al. 2000a). Myös kalvojen paksuuden vaikutusta lineaarisiin optisiin ominaisuuksiin on tutkittu (*Zhu* et al. 1997). Paljon työtä on tehty bariumtitanaatin epälineaaristen optisten ominaisuuksien tutkimiseksi. Harmonisten taajuuksien syntymistä on tutkittu sekä ohutkalvoissa (*Bihari* et al. 1994; *Rotter* et al. 1996; *Scott* et al. 2003) että erilliskiteessä (*Miller* 1964). Myös näytteiden seostamisen toisella aineella (*Xuan* et al. 1998), poolauksen (*Lu* et al. 1993) ja hilajännitysten (*Zhao* et al. 2000b) vaikutusta taajuuskahdennettuun signaaliin on tutkittu.

Erilaisten superhilarakenteiden vaikutuksesta aineiden optisiin ominaisuuksiin on tehty paljon tutkimusta. Esimerkiksi polarisaation vahvistumisesta ferroelektrisissä superhiloissa on useita julkaisuja (*Neaton & Rabe* 2003; *Nakhamanson* et al. 2005).

Bariumtitanaatti-strontiumtitanaatti-superhila on yksi tavallisimmista superhilarakenteista ja sen dielektrisiä ja optisia ominaisuuksia on tutkittu paljon (Tsurumi et al. 2002; Hiltunen et al. 2006; Hiltunen et al. 2008).

Zhao et al. ovat tutkineet Bariumtitanaatti-strontiumtitanaatti-superhilan vahvistavaa vaikutusta taajuuskahdennettuun signaaliin julkaisuissaan (Zhao et al. 1999; Zhao et al. 2000c). Tutkimuksissa havaittiin superhilanäytteen tuottavan huomattavasti puhdasta bariumtitanaatinäytettä vahvemman epälineaarisen vasteen. Näytteestä mitatun SHG-signaalin todettiin kasvavan superhilan kerrospaksuuden pienentyessä. Näissä tutkimuksissa mittaukset suoritettiin aina samalla atsimuuttikulman arvolla, eikä näytteiden mahdollista epäisotrooppisuutta tarkasteltu. Näytteet oli valmistettu tästä työstä poiketen molekyylisuihku epitaksialla (MBE, Molecular-Beam Epitaxy). Näiden tutkimusten tulokset ovat tämän työn analyysin kannalta todella tärkeitä, sillä niiden tutkimus on hyvin samankaltaista työssä tehdyn kanssa.

5.7 Työssä tutkitut näytteet

Työssä tutkittiin kokeellisesti useiden bariumtitanaatti-strontiumtitanaatti – superhilanäytteiden epälineaarisia optisia ominaisuuksia. Tutkittavien näytteiden ominaisuuksia on esitetty taulukossa 5.1. Tutkittavien näytteiden muuttuvat ominaisuudet ovat superhilarakenteen jaksollisuus ja näytteiden kokonaispaksuus. Jokaisessa näytteessä hilan yhdessä jaksossa on kuitenkin aina yhtä monta yksikkökoppia barium- ja strontiumtitanaattia. Koska strontiumtitanaatin hilavakio on likimain sama kuin bariumtitanaatin, arvioidaan superhilanäytteen barium- ja strontiumkerrokset keskenään yhtä paksuiksi. Kerrospaksuus vaihtelee 2,5 nm:sta (6 yksikkökoppia) 14,5 nm:iin (36 yksikkökoppia). Jokainen näyte oli 500 µm paksuisella magnesiummoksidisubstraatilla.

Taulukko 5.1 Työssä tutkittujen superhilarakenteiden muuttuvat parametrit, näytteen paksuus ja yksittäisen kerroksen paksuus. Taulukkoon on laskettu myös näytteissä olevan bariumtitanaattikerrosten lukumäärä.

Näyte	Kokonaispaksuus [nm]	Kerrospaksuus [nm]	BTO-kerrosten määrä
BT5	450		1
BT6	930		1
BT-ST8	295	2,5	59
BT-ST10	390	2,5	78
BT-ST11	385	5,0	39
BT-ST12	385	14,5	13

6. Tulosten käsittely

Tässä luvussa esitellään näytteistä tehdyt mittaukset ja analysoidaan mittauksissa saatuja tuloksia. Mittaustulosten käsittely on tehty MatLab ja Microsoft Office Excel -ohjelmilla. Tulosten avulla tutkitaan näytteiden toisen asteen susceptibiliteettitensorin muotoa ja pyritään selvittämään superhilarakenteen kerrospaksuuden vaikutusta näytteen epälineaariseen vasteeseen.

6.1 Taajuuskahdennetun signaalin voimakkuus

Aivan ensimmäisenä uusia näytteitä tutkittaessa on kiinnostavaa selvittää kuinka vahvan taajuuskahdennetun signaalin ne tuottavat. Tämä on hyvin tärkeä tieto, sillä se on mitta jota voidaan helpoiten verrata erilaisten näytteiden välillä. Koska tuntemattomat tutkittavat näytteet saattavat olla epäisotrooppisia, ei näytteen signaalitasoa voida mitata näytteen mielivaltaisessa asennossa. Mahdollinen epäisotrooppisuuden vaikutus signaaliin saadaan helpoiten poistettua mittaamalla näytteestä saatava taajuuskahdennettu signaali useilla eri atsimuuttikulman arvoilla ja laskemalla näistä lopuksi keskiarvo. Näin saadaan esitettyä näytteessä syntyneen taajuuskahdennetun säteilyn intensiteettiin verrannollinen arvo ilman epäisotrooppisuuden aiheuttamaa vaihtelua.

On syytä huomata, että vaikka poistamalla epäisotrooppisuuden vaikutus jokaisen näytteen signaalitaso saadaan ilmoitettua helposti vertailtavalla yhdellä luvulla, ei näitä lukuja vertailemalla voi tehdä pitkälle vietyjä johtopäätöksiä. Esimerkiksi täysin isotrooppisen näytteen signaalitaso voi näyttää täysin samalta kuin vahvasti isotrooppisen näytteen, jonka signaalissa on esimerkiksi yksi erittäin korkea ja kapea intensiteettimaksimi. Hyödyllisintä signaalitasojen vertailu on, kun näytteiden isotrooppisuuden tiedetään olevan samankaltaista. Koska tämän työn näytteiden rakenne on hyvin samankaltainen, voidaan näytteiden signaalitasojen suuruuksien olettaa korreloivan signaalien huippuarvojen kanssa. Tätä tutkittiin myöhemmin näytteiden isotrooppisuustutkimuksissa.

Laserin tulokulman oletettiin vaikuttavan näytteiden signaalitasoihin. Tästä syystä jokaisen näytteen signaalitaso mitattiin kolmella eri tulokulmalla. Eri näytteistä mitatut signaalitason arvot on esitetty taulukossa 6.1. Koska tässä työssä ollaan kiinnostuneita vain signaalien suhteellisista suuruuksista, on tulokset esitetty intensiteettiin suoraan

verrannollisissa mielivaltaisissa yksiköissä. Tulokset on tulkitsemisen helpottamiseksi normalisoitu siten, että paksumman puhtaan bariumtitanaattinäytteen signaalitasoksi on valittu 1.

Taulukko 6.1 *Taajuuskahdennetun signaalin normalisoitu taso mielivaltaisissa yksiköissä eri näytteille. Normalisaatiossa paksumman puhtaan bariumtitanaattinäytteen signaalin voimakkuudeksi 20° tulokulmassa on valittu 1.*

Näyte	SH-signaali (20°)	SH-signaali (30°)	SH-signaali (45°)
BT5	0,1	0,2	0,4
BT6	1,0	2,0	3,5
BT-ST8	0,3	0,5	0,7
BT-ST10	0,7	1,5	3,0
BT-ST11	3,5	7,1	11,5
BT-ST12	3,7	7,2	12,2

Taulukossa 6.1 ei ole mitenkään otettu huomioon näytteiden paksuutta tai niissä olevan bariumtitanaatin määrää. Taajuuskahdennetun signaalinhan pitäisi vertautua aktiivisen aineen paksuuden toiseen potenssiin. On siis perusteltua tehdä tuloksille normalisointi paksuuden suhteen. Koska strontiumtitanaatti on vapaana keskeissymmetrinen, se ei voi tuottaa taajuuskahdennettua signaalia. Tämän perusteella voitaisiin normalisointi aktiivisen aineen paksuuden suhteen tehdä tulkitsemalla ainoastaan näytteiden bariumtitanaatti aktiiviseksi aineeksi. Näin ei kuitenkaan tehdä, sillä kuten luvussa 3 esitettiin, superhilar kerrosten rajapinnoilla hilajännityksistä aiheutuvat voimat vaikuttavat strontiumtitanaattiin. Näin ollen ei voida olla varmoja, säilyykö strontiumtitanaatti keskeissymmetrisenä superhilarakenteessa. Tämän vuoksi tässä työssä aktiivisen aineen paksuudeksi tulkitaan tutkittavan näytteen kokonaispaksuus eikä ainoastaan bariumtitanaattikerrosten yhteenlaskettu paksuus. Näytteistä saatavat taajuuskahdennetut signaalit näytteiden paksuudet huomioon ottaen on esitetty taulukossa 6.2. Taulukon arvot on normalisoitu siten, että paksumman bariumtitanaattinäytteen signaalin voimakkuudeksi on valittu 1.

Taulukko 6.2 Taajuuskahdennetun signaalin taso eri näytteille näytteen paksuus huomioon ottaen. Normalisointi näytteen paksuudella on tehty jakamalla taajuuskahdennettu signaali näytteen paksuuden neliöllä. Tulokset on jälleen esitetty mielivaltaisissa yksiköissä paksumman bariumtitanaattinäytteen signaalilla normeerattuna.

Näyte	SH-signaali (20°)	SH-signaali (30°)	SH-signaali (45°)
BT5	0,6	1,0	1,8
BT6	1,0	2,0	3,5
BT-ST8	2,9	5,1	7,2
BT-ST10	4,2	8,5	17,2
BT-ST11	20,5	41,7	67,4
BT-ST12	21,7	41,8	71,4

Taulukosta 6.2. huomataan selkeästi tulokulman vaikutus signaalin suuruuteen. Signaali kasvaa johdonmukaistesti tulokulman kasvaessa. Myös kasvun prosentuaalinen suuruus tulokulman muuttuessa on eri näytteiden välillä lähes vakio. Puhtaiden bariumtitanaattinäytteiden taulukossa 6.1 esitettyjä signaalitasoja vertailemalla huomataan, että paksummasta näytteestä saadaan lähes kymmenkertainen signaali ohuempaan näytteeseen nähden. Koska ohuemman näytteen paksuus on 450 nm ja paksumman näytteen 930 nm, eli noin kaksi kertaa enemmän, pitäisi paksumman näytteen signaalin olla noin nelinkertainen ohuempaan nähden. Tämä näkyy taulukossa 6.2 erona näytteiden signaalien suuruuksissa vaikka normalisoinnissa on otettu näytteen paksuus huomioon. Näin suuri ero referenssinäytteiden tuottaman signaalin välillä aiheuttaa ongelmia luotettavan vertailun tekemiseen, sillä ei voida olla varmoja, onko näytteissä jokin rakenteellinen ero. Suurin tekijä mitatusta signaalien suhteesta verrattuna teoreettiseen arvoon on kuitenkin todennäköisesti signaalien heikkous, jonka johdosta etenkin ohuemman näytteen signaalin erottaminen kohinasta luotettavasti oli vaikeaa. Kohinasta aiheutuva virhe hyvin heikossa signaalissa aiheuttaa suuren eroon signaalien suhteessa. Tämän vuoksi tämän työn mittauksissa käytettiin jatkossa referenssinä paksumpaa bariumtitanaattinäytettä.

Vaikka signaalitasojen vertailu antaa vain hyvin karkean kuvan näytteiden taajuuskahdennetusta vasteesta, voidaan jo tässä vaiheessa todeta superhilarakenteen vaikuttavan voimakkaasti näytteiden epälineaarisiiin optisiin ominaisuuksiin. Jokainen superhilaanäyte tuottaa selkeästi voimakkaamman taajuuskahdennetun signaalin kuin niissä oleva bariumtitanaatin määrä antaa olettaa. Kahden suurimman kerrospaksuuden omaavat näytteet, BT-ST11 ja BT-ST12, tuottivat signaalin joka oli

jopa 20 kertaa suurempi kuin vastaavanpaksuisesta bariumtitanaattinäytteestä odotettu signaali.

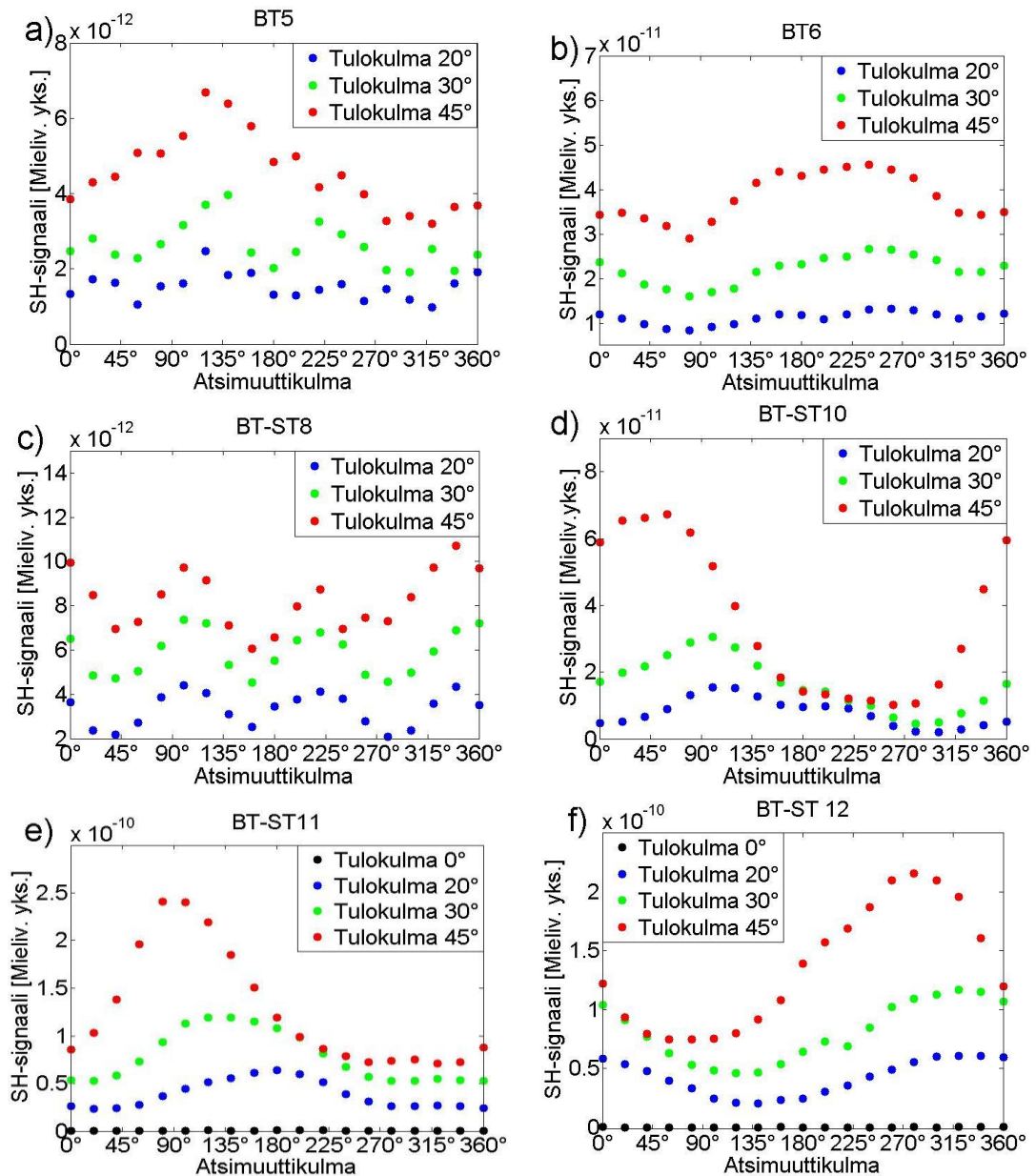
On mielenkiintoista huomata, että näytteestä saatavan taajuuskahdennetun signaalin suuruus kasvaa superhilan kerrospaksuuden kasvaessa. Tämä tulos on täysin päinvastainen verrattuna aiemmassa tutkimuksessa (Zhao et al. 1999) saatuun tulokseen, jonka mukaan taajuuskahdennettu signaali on voimakkain superhilassa jonka kerrospaksuus on mahdollisimman pieni. Tutkittujen näytteiden valmistustapa on kuitenkin erilainen, mikä saattaa johtaa eroihin näytteiden hienorakenteessa. Tämä saattaa osaltaan vaikuttaa eroihin taajuuskahdennetun signaalin suuruudessa.

6.2 Isotrooppisuusmittaukset

Kuten edellisessä kappaleessa todettiin, näytteiden signaalitasojen vertailu antaa todella hyödyllistä tietoa näytteistä ainoastaan silloin, kun näytteiden isotrooppisuus on samankaltainen. Näytteiden isotrooppisuuden tutkimus on myös tärkeää näytteiden symmetrian ja susceptibiliteettitensorin rakenteen selvittämisessä. Tämän vuoksi kaikille näytteille tehtiin mittaukset isotrooppisuuden tutkimiseksi. Näytteiden isotrooppisuutta tutkittiin kolmella eri tulokulman arvolla, 20° , 30° ja 45° . Isotrooppisuusmittauksia ei tehty nollan asteen tulokulmalla, sillä signaalitasojen mittauksissa havaittiin, että tällöin mistään näytteestä ei saada taajuuskahdennettua signaalia.

Isotrooppisuusmittauksissa näytteen atsimuuttikulmaa muutettiin 20° askelin kunnes näytettä oli käännetty täydet 360° . Mittauksissa näytteelle tuleva lasersäde oli lineaarisesti p -polaroitu ja näytteessä syntyvästä taajuuskahdennetusta säteilystä havaittiin kaikki polarisaatiokomponentit. Taajuuskahdennetun signaalin suuruuden riippuvuus atsimuuttikulmasta eri tulokulmilla on esitetty kuvassa 6.1.

Kuvaajissa taajuuskahdennettu signaali on mielivaltaisissa yksiköissä, siten että kaikki mittaustulokset ovat kuitenkin verrannollisia keskenään. Kuvasta 6.1 nähdään miten taajuuskahdennettu signaali riippuu atsimuuttikulmasta. Kolmella superhilanäytteellä on selvästi havaittavissa yksi voimakas taajuuskahdennetun säteilyn maksimi ja minimi atsimuuttikulman suhteen. Tämä atsimuuttipiikki voimistuu muuta signaalia enemmän suuremmille tulokulman arvoille siirryttäessä. Tulokulman kasvaessa taajuuskahdennetun säteilyn intensiteettiinkin voimistumisen lisäksi sen paikka siirtyy pienempää atsimuuttikulman arvoa kohti.



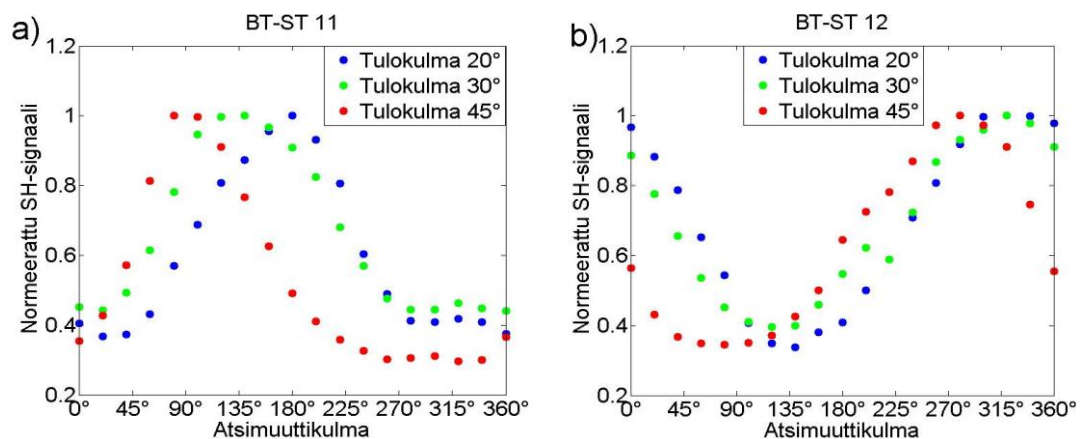
Kuva 6.1 Eri näytteistä mitattu taajuuskahdennettu signaali atsimuuttikulman suhteen. Mittaus tehtiin eri tulokulman arvoille. Taajuuskahdennetun signaalin suuruus on mielivaltaisissa yksiköissä, mutta vertailukelpoinen eri näytteiden välillä. Atsimuuttikulman nollakulma on mielivaltainen, eikä vertailukelpoinen eri näytteille. Kuvaajista nähdään, että tulokulman kasvaessa taajuuskahdennettu signaali kasvaa, mutta sen profiili pysyy samankaltaisena. Kuvaajat a) – f) ovat näytteille BT5, BT6, BT-ST8, BT-ST10, BT-ST11 ja BT-ST12 vastaavassa järjestyksessä

Ainoastaan ohuempi superhilaanäyte jonka kerrospaksuus on 2,5 nm tuotti atsimuuttikulman suhteen erilaisen taajuuskahdennetun signaalin. Tälle näytteelle havaittiin kolme intensiteettimaksimia ja -minimiä. Koska näytteen pitäisi olla kokonaispaksuutta lukuun ottamatta identtinen näytteen BT-ST10 kanssa, on

oletettavaa että näytteeseen on valmistusvaiheessa tullut rakenteellinen poikkeavuus. Tämä selviää tarkemmin, kun näytteet lähetetään lisätutkimuksia varten takaisin laboratorioon, jossa ne on valmistettu. Isotrooppisuuden osoittamasta poikkeavuudesta huolimatta kaikki myöhemmät tutkimukset tehdään myös tälle näytteelle.

Puhteiden bariumtitanaattinäytteiden intensiteetissä havaittiin myös riippuvuutta atsimuuttikulmasta, joskaan ei yhtä voimakasta kuin superhilanäytteille. Puhtaiden näytteiden signaalista on huomattavasti vaikeampaa erottaa intensiteettimaksimien ja -minimien määrää kuin superhilanäytteistä. Paksumman puhtaan näytteen signaalista näyttäisi löytyvän kaksi ja ohuemman signaalista neljä maksimia. Ohuemman näytteen signaalin maksimit ovat kuitenkin voimakkuuksiltaan eritasoiset. Superhilanäytteistä mitattu signaali vaikuttaa siis huomattavasti epäisotrooppisemmalta kuin puhtaista näytteistä mitattu signaali.

Koska jokainen näyte on mittauksen alussa mielivaltaisessa atsimuuttikulman arvossa, ei intensiteettimaksimin paikasta voida vetää johtopäätöksiä. Samasta näytteestä eri tulokulmilla tehdyt mittaukset kuitenkin osoittavat, että intensiteettimaksimi siirtyy hieman pienemmille atsimuuttikulman arvoille tulokulman kasvaessa. Parhaiten tämä ilmiö näkyy, kun kuvaajia käsitellään siten, että jokaisen mittapisteen arvo normalisoidaan mittauksissa saadulla intensiteettimaksimilla. Näin jokaisen käyrän huippuarvoksi saadaan 1. Kuvassa 6.2 tämä normalisointi on tehty näytteille BT-ST 11 ja BT-ST 12. Kuvista nähdään piikkien kapeneminen ja siirtyminen pienemmille atsimuuttikulman arvoille.



Kuva 6.2 Eri tulokulmilla mitattu taajuuskahdennettu signaali on normeerattu huippuarvollaan signaalin muodon tutkimiseksi. Kuvasta nähdään, miten intensiteettimaksimi kapenee ja siirtyy pienemmille atsimuuttikulman arvoille tulokulman kasvaessa. Kuvaajat a) ja b) ovat näytteille BT-ST11 ja BT-ST12 vastaavassa järjestyksessä.

6.3 Polarisaatiomittaukset

Superhilanäytteiden taajuuskahdennetun signaalin polarisaatiomittaukset suoritettiin kahdessa osassa. Ensin yhdellä näytteellä (BT-ST12) tutkittiin edellisten mittausten tavoin atsimuuttikulmariippuvuus erilaisilla sisään- ja ulostulopolarisaatioilla. Seuraavaksi tutkittiin kaikkien näytteiden taajuuskahdennetun signaalin tarkka riippuvuus sisään- ja ulostulopolarisaatioista. Näissä mittauksissa näytteille tulevan alkuperäisen valon polarisaatiota käännettiin puolialtolevyn avulla, ja näytteellä syntyvästä säteilystä mitattiin haluttu polarisaatiokomponentti. Polarisaatiomittauksissa laserin tulokulma näytteelle pidettiin 30 asteessa.

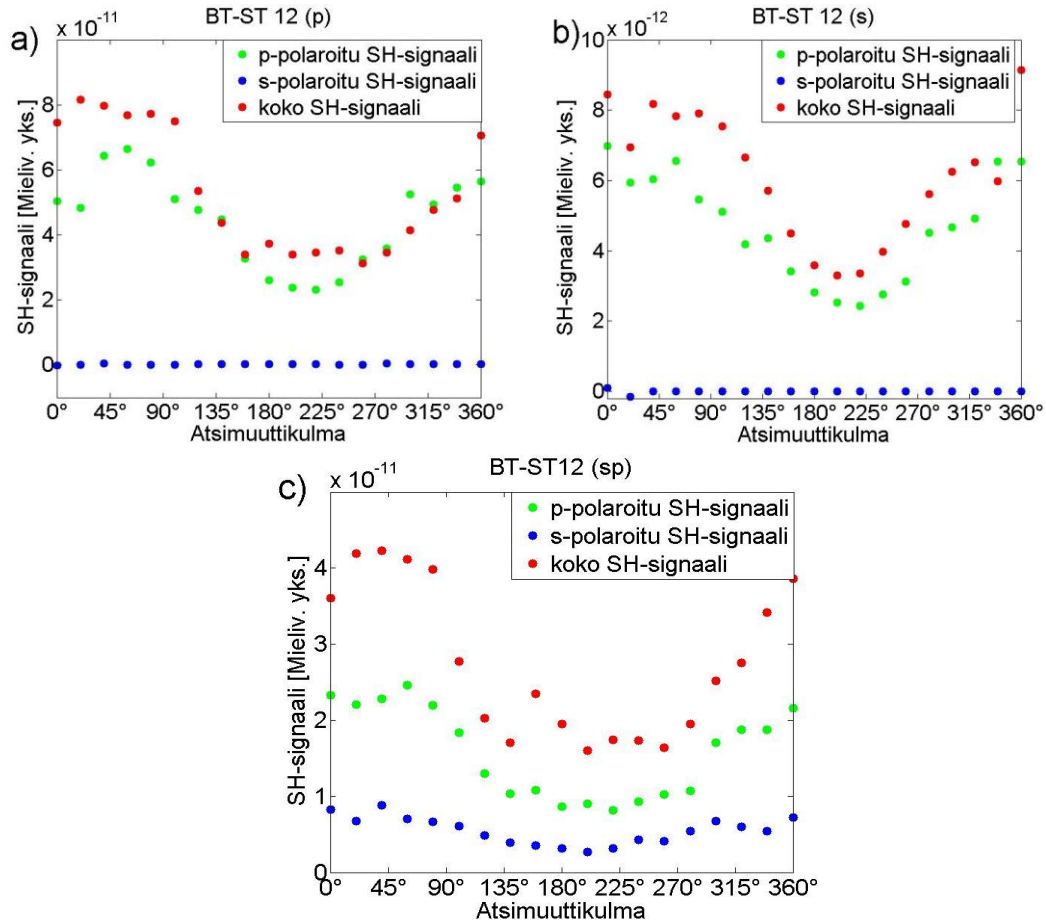
6.3.1 Atsimutaalinen polarisaatiomittaus

Atsimutaalisissa polarisaatiomittauksissa tutkittiin näytteen taajuuskahdennetun signaalin riippuvuutta atsimuuttikulmasta. Tulevan säteen polarisaatioina käytettiin lineaarista s - ja p -polarisaatiota sekä 45° kulmassa näihin nähden lineaarisesti polaroitua valoa. Näytteellä syntyneestä taajuuskahdennetusta säteilystä mitattiin s - ja p -polaroitu komponentti, sekä kokonaissäteily.

Kuvassa 6.3 on esitetty näytteestä BT-ST12 mitatun taajuuskahdennetun signaalin atsimuuttiriippuvuus polarisaation suhteen. s ja p sisääntulopolarisaatioilla tulokset ovat hyvin samankaltaiset, joskin p -polarisaatiolla saadaan kymmenkertainen signaali. Kummallekin näistä sisääntulopolarisaatioista näytteessä syntyvä taajuuskahdennettu säteily on puhtaasti p -polaroitua. Ero polarisoimattomaan signaaliin johtuu siitä, että tiettyä säteilyn polarisaatiotilaa mitattaessa detektorin eteen täytyy lisätä analysaattori, jonka pinnalla osa tulevasta säteilystä heijastuu pois.

Selvästi erilainen käyttäytyminen havaittiin, kun sisääntulopolarisaationa käytettiin 45° kulmassa lineaarisesti polaroitua valoa. Tälläkin polarisaatiolla ulostulopolarisaatiota hallitsi p -polaroitu komponentti. Edellisistä poiketen mitatussa taajuuskahdennetussa signaalissa havaittiin myös selkeä s -polaroitu komponentti. Taajuuskahdennetun s -polaroidun säteilyn tuottamiseksi näytteelle tulevan laservalon polarisaatiossa täytyi siis olla sekä s - että p -polaroitu komponentti.

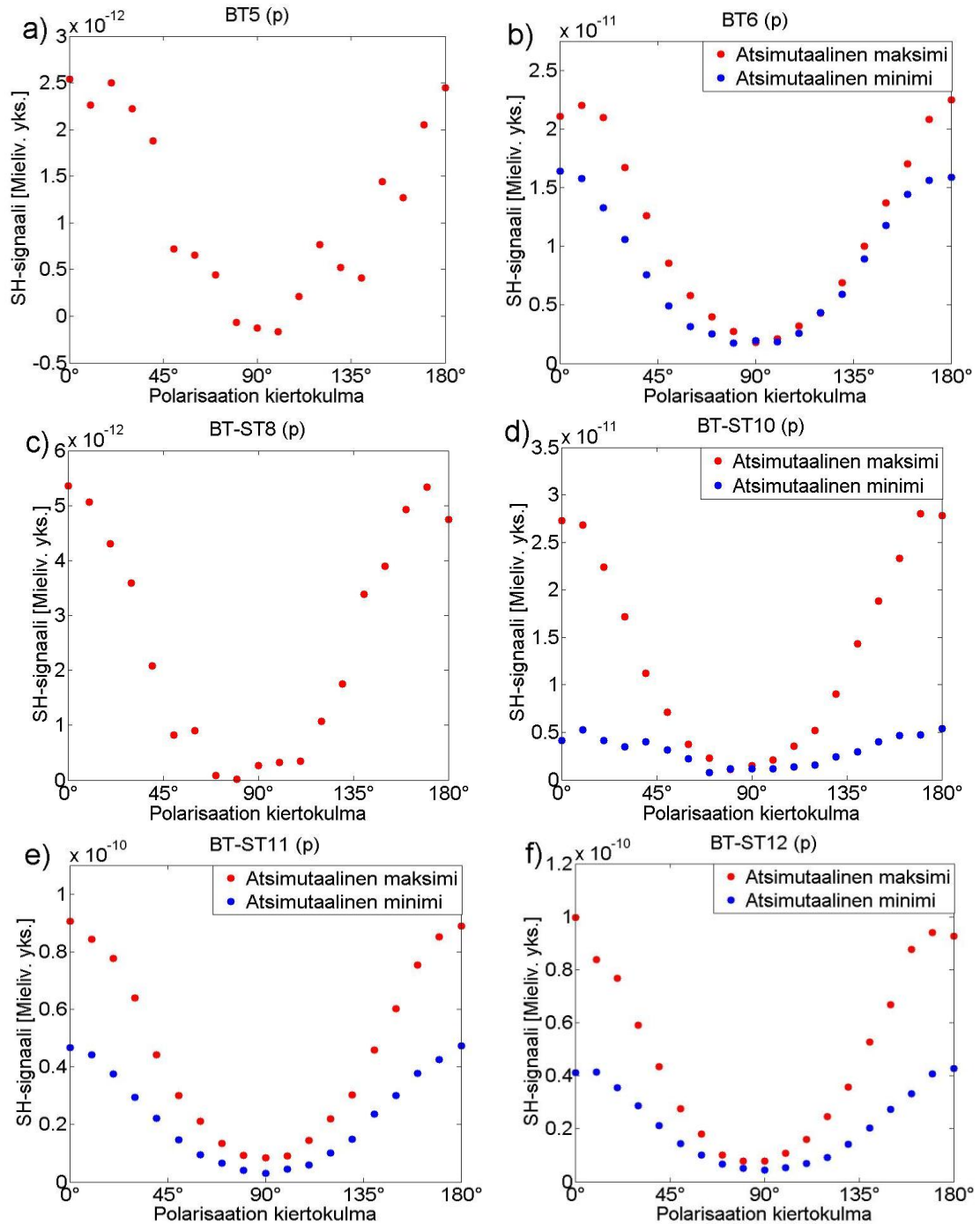
Koska näytteessä syntyvä taajuuskahdennettu kokonaissignaali käyttäytyy atsimuuttikulman muutoksen suhteen hyvin samankaltaisesti sisään- ja ulostulopolarisaatioista riippumatta, ei tarkkoja mittauksia atsimuuttikulman suhteen tehty muille näytteille.



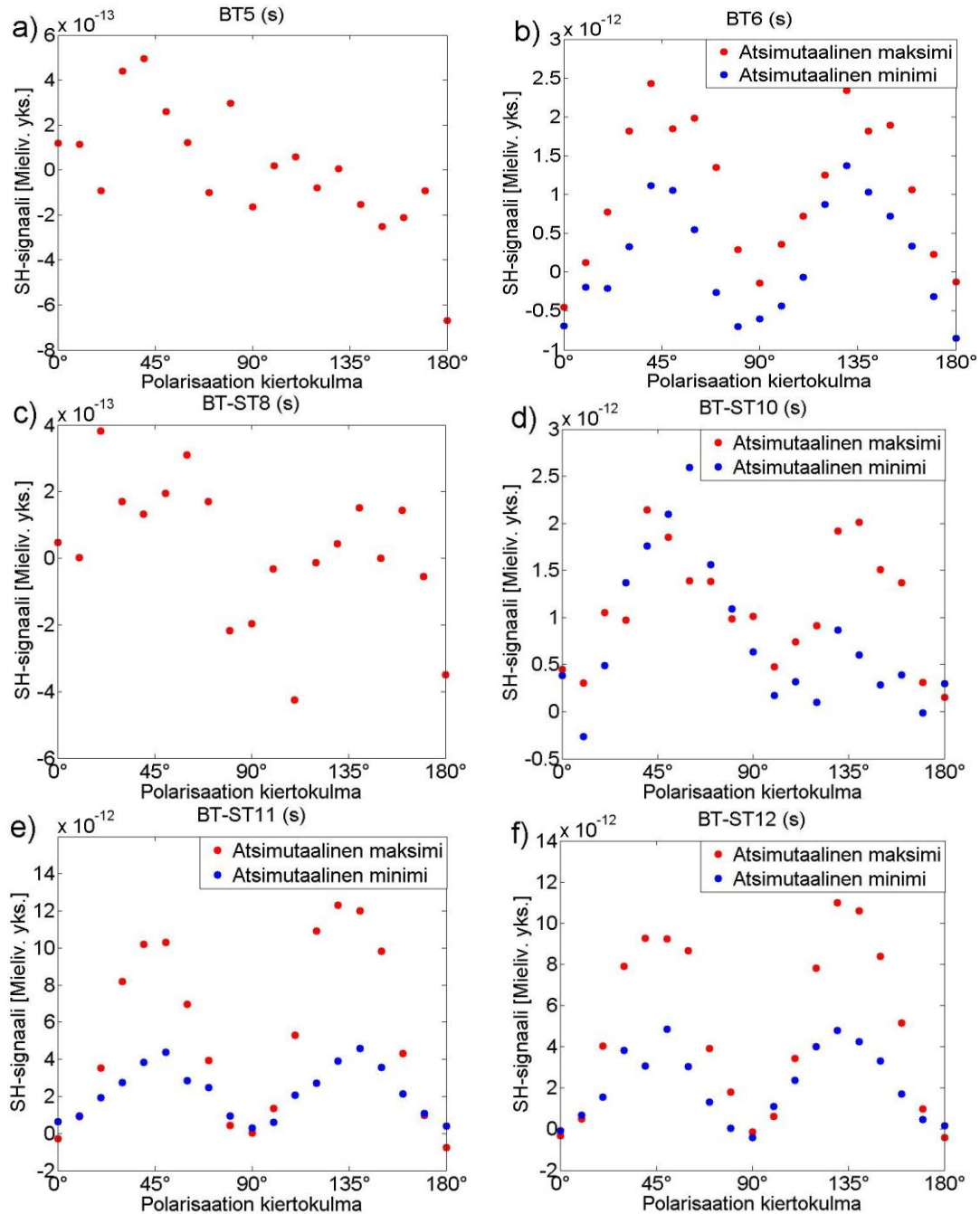
Kuva 6.3 Näytteen BT-ST12 taajuuskahdennetun signaalin atsimuuttiriippuvuus eri polarisaatiotiloilla. Kuvaajassa a) on esitetty taajuuskahdennetun säteilyn eri polarisaatiokomponenttien suuruus käyttäen näytteelle tulevaa *p*-polaroitua valoa. Kuvaajissa b) ja c) näytteelle tulevan valon polarisaatio on *s* ja 45° *s*:n ja *p*:n välillä, vastaavassa järjestyksessä. Kuvaajista nähdään, että näytteellä syntyy *s*-polaroitua valoa vain jos näytteelle tulevassa valossa on *s*- ja *p*-polarisaatiokomponentti.

6.3.2 Tarkat polarisaatiomittaukset

Polarisaatiomittausten toisessa osassa tutkittiin kaikkien näytteiden taajuuskahdennetun signaalin riippuvuus näytteelle tulevasta polarisaatiosta. Jokaisen näytteen signaali mitattiin sekä suurimman että pienimmän signaalin tuottavalla atsimuuttikulman arvolla. Kummassakin asennossa näytteelle tulevan lineaarisesti polarisoidun säteilyn polarisaatiotasoa kierrettiin kymmenen asteen askelin 180° siten, että mittauksen alussa ja lopussa näytteelle tuleva valo oli *p*-polaroitua. Näytteessä syntyvästä taajuuskahdennetusta säteilystä mitattiin *s*- ja *p*-polaroidut komponentit. Mittaustulokset on esitetty kuvissa 6.4 ja 6.5. Kuvista nähdään, että näytteistä saatava taajuuskahdennettu signaali käyttäytyy hyvin samankaltaisesti tulevan valon polarisaation suhteen.



Kuva 6.4 Taajuuskahdennetun säteilyn p -polaroidun komponentin riippuvuus näytteelle tulevan valon polarisaatiosta. Kuvaajat a) – f) ovat näytteille BT5, BT6, BT-ST8, BT-ST10, BT-ST11 ja BT-ST12 vastaavassa järjestyksessä. Kuvaajista nähdään, että näytteellä syntyvän taajuuskahdennetun säteilyn p -polaroidun komponentin riippuvuus näytteelle tulevan valon polarisaatiosta on samankaltainen kaikille näytteille. Polarisaation kiertokulma on ilmoitettu valon polarisaation poikkeamana tulotasosta. 0° siis tarkoittaa p -polarisaatiota ja 90° tarkoittaa s -polarisaatiota. Taajuuskahdennetun signaalin suuruus on mielivaltaisissa yksiköissä, mutta vertailukelpoinen eri näytteiden välillä.



Kuva 6.5 Taajuuskahdennetun säteilyn s -polaroidun komponentin riippuvuus näytteelle tulevan valon polarisaatiosta. Kuvaajat a) – f) ovat näytteille BT5, BT6, BT-ST8, BT-ST10, BT-ST11 ja BT-ST12 vastaavassa järjestyksessä. Kuvaajista nähdään, että näytteellä syntyvän taajuuskahdennetun säteilyn s -polaroitu komponentti riippuu näytteelle tulevan valon polarisaatiosta samankaltaisesti kaikille näytteille. Polarisaation kiertokulma on ilmoitettu valon polarisaation poikkeamana tulotasosta. 0° siis tarkoittaa p -polarisaatiota ja 90° tarkoittaa s -polarisaatiota. Taajuuskahdennetun signaalin suuruus on mielivaltaisissa yksiköissä, mutta vertailukelpoinen eri näytteiden välillä. Taajuuskahdennetun signaalin heikkoudesta johtuen kuvaajista nähdään myös kohinan vaikutus mitattuun dataan. Tämä tulee esiin erityisen hyvin kuvaajissa a) ja c).

Mitattaessa taajuuskahdennetun signaalin p -polaroitua komponenttia, näytteestä saatava signaali on maksimi alussa tulevan säteilyn ollessa myös p -polaroitua. Tulevan säteilyn polarisaatiotason kääntyessä signaali laskee, kunnes se saapuu minimiin. Tällöin näytteelle tuleva valo on s -polaroitua. Tulevan valon polarisaation kääntyessä yhä signaali alkaa jälleen nousta kunnes se saavuttaa uuden maksimin sisään tulevan valon ollessa jälleen p -polaroitua.

Näytteessä syntyvän taajuuskahdennetun signaalin s -komponentti puolestaan on nolla näytteelle tulevan säteilyn ollessa p -polaroitua. Polarisaatiotason kääntyessä alkaa signaali nousta kunnes se saavuttaa maksimin sisään tulevan säteilyn polarisaatiotason ollessa 45 asteen kulmassa $s:n$ ja $p:n$ välissä. Tästä eteenpäin signaali jälleen laskee, kunnes s sisääntulolla se on nolla. Tämä signaalimuoto toistuu identtisenä tulevan valon polarisaation kääntyessä toiset 90 astetta. Merkittävää on, että pelkkä s tai p sisääntulopolarisaatio ei tuota näytteellä s -polaroitua taajuuskahdennettua säteilyä, vaan siihen tarvitaan yhdistetty polarisaatiotila, jossa on molempia komponentteja.

Vaikka superhilanäytteistä mitattujen taajuuskahdennettujen signaalien polarisaatioriippuvuus on hyvin samankaltainen puhtaiden bariumtitanaattinäytteiden kanssa, on tuloksissa kuitenkin myös merkittävä ero signaalin voimakkuuden lisäksi. Bariumtitanaattinäytteen atsimutaalisesta maksimista ja minimistä mitatut signaalit olivat suuruudeltaan hyvin lähellä toisiaan, kun taas superhilanäytteiden signaaleissa ero on suuri.

6.4 Pisteryhmän selvitys

Yksi tämän työn päätavoitteista oli tutkia bariumtitanaatti-strontiumtitanaatti-superhilan rakennetta taajuuskahdennuksen avulla. Vaikka työssä ei tehty niin laajaa mittaussarjaa, että näytteelle voitaisiin tehdä täydellinen tensorianalyysi, voidaan mittaustulosten avulla päätellä jotain toisen asteen epälineaarisen susceptibiliteettitensorin komponenteista. 32 mahdollisesta pisteryhmästä 11 on keskeissymmetrisiä, eikä niissä voi tapahtua toisen kertaluvun epälineaarisia ilmiöitä. Toisen asteen susceptibiliteettitensorilla voi olla yleisessä tapauksessa 27 riippumatonta tensorikomponenttia, jotka on koottu taulukkoon 6.1.

Koska mittauksissa havaittiin, että 0° tulokulmassa näytteellä ei synny havaittavaa taajuuskahdennettua säteilyä, täytyy susceptibiliteettitensorin jokaisessa nollasta poikkeavassa tensorikomponentissa olla z -koordinaatti. Tämän ehto vähentää mahdollisten komponenttien määrää kahdeksalla, ja rajaa pisteryhmän 13 vaihtoehtoon.

Taulukko 6.1 Toisen asteen susceptibiliteettitensorin mahdolliset tensorikomponentit. Yleisessä tapauksessa kaikki 27 tensorikomponenttia voivat olla riippumattomia ja nolasta poikkeavia.

χ_{xxx}	χ_{yxx}	χ_{zxx}
χ_{xxy}	χ_{yxy}	χ_{zxy}
χ_{xxz}	χ_{yxz}	χ_{zxz}
χ_{xyx}	χ_{yyx}	χ_{zyx}
χ_{xyy}	χ_{yyy}	χ_{zyy}
χ_{xyz}	χ_{yyz}	χ_{zyz}
χ_{xzx}	χ_{yzx}	χ_{zzx}
χ_{xzy}	χ_{yzy}	χ_{zzy}
χ_{xzz}	χ_{yzz}	χ_{zzz}

Soveltamalla mittauksissa havaittua ehtoa, että s -polaroidun (= y -suunta) taajuuskahdennetun säteilyn tuottamiseksi vaadittiin näytteelle tulevaan säteilyyn sekä s - että p -polaroitu komponentti, voidaan nolasta poikkeavien tensorikomponenttien määrää edelleen vähentää. s -polaroitua taajuuskahdennettua säteilyä tuottavien tensorikomponenttien, joissa ei ole sisääntulotermeissä sekä s - että p -polarisaatioon kytkeytyvää osaa, täytyy siis olla nollia. Näin tensorikomponenteista, joiden ensimmäinen indeksi on y , voivat olla nolasta poikkeavia ainoastaan ne, joiden kahdesta jälkimmäisestä indeksistä vain toinen on y .

Taulukko 6.2 Toisen asteen susceptibiliteettitensorin sallitut nolasta poikkeavat komponentit, kun on sovellettu mittauksissa havaittuja ehtoja rajaamaan nolasta poikkeavien komponenttien lukumäärää. Tensorikomponentti, jonka täytyy olla nolasta poikkeava, on lihavoitu.

χ_{xxz}		χ_{zxx}
		χ_{zxy}
		χ_{zxz}
		χ_{zyx}
		χ_{zyy}
χ_{xyz}	χ_{yyz}	χ_{zyz}
χ_{xzx}	χ_{yzy}	χ_{zzx}
χ_{xzy}		χ_{zzy}
χ_{xzz}		χ_{zzz}

Sallitut komponentit on esitetty taulukossa 6.2. Mahdollisia pisteryhmiä on tämän ehdon jälkeen neljä. Näistä vielä yksi saadaan rajattua ulos, kun huomataan että susceptibiliteettitensorin χ_{zyy} -komponentin täytyy olla nolasta poikkeava. Tämä voidaan päätellä siitä, että mittauksissa havaittiin näytteen tuottavan nolasta

poikkeavan p -polaroidun taajuuskahdennetun vasteen näytteelle tulevan lasersäteen ollessa puhtaasti s -polaroitu.

Aineen mahdolliseksi pisteryhmäksi jää siis vain kolme vaihtoehtoa: C_{2v} , C_{4v} ja C_{6v} . Näistä kahdella viimeisimmällä on identtiset toisen kertaluvun susceptibiliteettitensorin komponentit, joten mittausten avulla ei näytteen pisteryhmää voida näiden kahden väliltä selvittää. Nämä ryhmät ovat taajuudenkahdennuksen suhteen ekvivalentteja isotrooppisen $C_{\infty v}$ -pisteryhmän kanssa. Pisteryhmällä C_{2v} on myös samat nollasta poikkeavat tensorikomponentit, mutta niistä useampi on riippumattomia. Mahdollisten pisteryhmien tensorikomponentit on esitetty taulukossa 6.3. Todennäköisin vaihtoehto näytteiden pisteryhmäksi on C_{4v} , sillä se on vapaan bariumtitanaatin pisteryhmä. Mikään mittauksissa saatu tulos ei viittaa siihen, että pisteryhmä muuttuisi superhilarakenteessa.

Taulukko 6.3 Näytteiden kolmen mahdollisen pisteryhmän nollasta poikkeavat tensorikomponentit.

Pisteryhmä	Nollasta poikkeavat tensorikomponentit
C_{2v}	$\chi_{xzx} = \chi_{xxz}, \chi_{yyz} = \chi_{yzy}, \chi_{zxx}, \chi_{zyy}, \chi_{zzz}$
C_{4v}	$\chi_{xzx} = \chi_{xxz} = \chi_{yyz} = \chi_{yzy}, \chi_{zxx} = \chi_{zyy}, \chi_{zzz}$
C_{6v}	$\chi_{xzx} = \chi_{xxz} = \chi_{yyz} = \chi_{yzy}, \chi_{zxx} = \chi_{zyy}, \chi_{zzz}$

6.5 Epäisotrooppisen signaalin tutkiminen

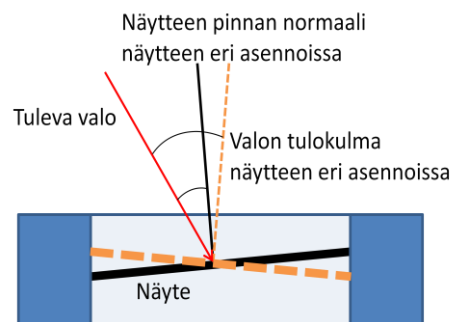
Kuten kappaleessa 6.2 todettiin, mitattiin useimmista näytteistä sisään tulevalle lineaarisella p -polarisaatiolla epäisotrooppinen SHG-vaste, jossa signaalissa oli yksi maksimi 360° pyörimyksen aikana. Tämä tulos oli yllättävä siinä mielessä, että tavallisesti epäisotrooppinen signaalimuoto toistaa itsensä 180° vaiheissa. Tämä johtuu siitä, että käytettäessä p -polaroitua valoa 180° kääntö vastaa tavallisesti polarisaation tason 180° kääntöä. Lineaarisen p -polarisaation kääntyessä 180° ei tapahdu mitään, sillä polarisaatio värähtelee yhä samassa tasossa kuin alun perin.

Työssä tehdyissä mittauksissa kuitenkin epäisotrooppisuus toistui vain 360° vaiheissa, eli 180° kääntö muutti SHG-signaalin maksimista minimiin. Seuraavaksi esitetään kolme vaihtoehtoista selitystä tälle ilmiölle. Ensimmäinen selitys on tulokulman muuttuminen atsimuuttikulmaa käännettäessä, toinen on näytteen dipolimomentti xy -tasossa ja kolmas on näytteiden epähomogeenisuus.

6.5.1 Epäisotrooppinen signaali tulokulman muuttuessa

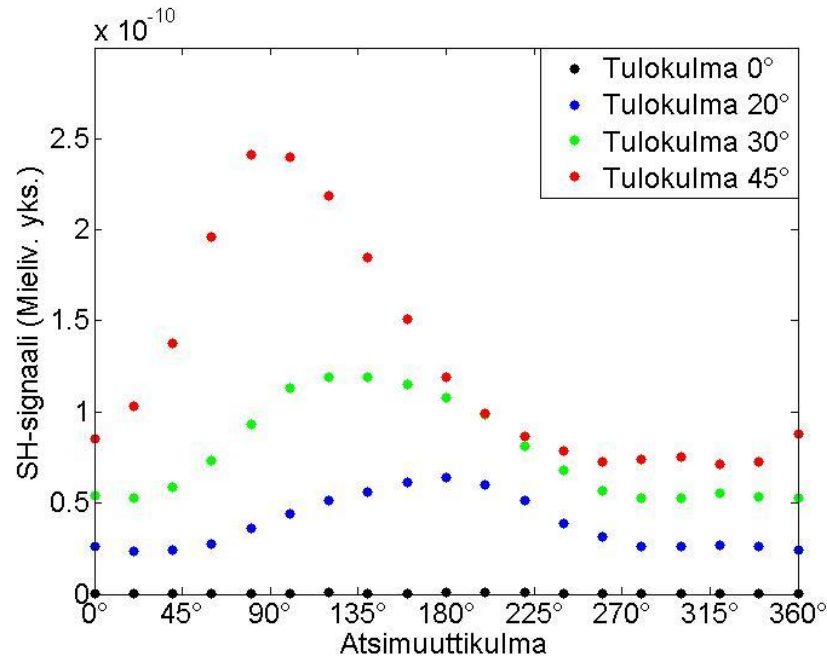
Ensimmäinen selitys näytteiden oudolle käyttäytymiselle epäisotrooppisuusmittauksissa on käytetyn näytepidikkeen epäoptimaalisuus. Mikäli laserin tulokulma näytteelle muuttuu näytettä pyöritettäessä, mitatut tulokset näyttävät siltä, että näyte olisi epäisotrooppinen.

Koska näytteet olivat kooltaan hyvin pieniä, 10 mm x 10 mm, ne täytyi kiinnittää kahden pyöreän metallirenkaan väliin ennen kuin ne voitiin asettaa näytepidikkeeseen. Näytepidikkeenä toimi pyöritettävä linssipidike, johon näytteet metallirenkaineen kiristettiin linssirenkaan avulla. Kuten aiemmin on esitetty, epäisotrooppisuusmaksimin paikka vaihteli näytteestä toiseen. Tämän perusteella voidaan päätellä, että mahdollinen tulokulman muutos näytettä käännettäessä ei voi johtua linssipidikkeestä. Ainoaksi mahdollisuudeksi jää siis metallirenkaat, joiden väliin näyte puristettiin. Mikäli näyte on vinossa näiden renkaiden välissä, muuttuu laserin tulokulma näytteen atsimuuttikulmaa käännettäessä. Tilanne, jossa vinoon kiinnitetyn näytteen atsimuuttikulmaa muutetaan, on esitetty kuvassa 6.6.



Kuva 6.6 Periaatekuva valon tulokulman muuttumisesta atsimuuttikulmaa muutettaessa jos näyte on kiinnitetty vinoon. Yhtenäinen musta viiva kuvaa näytettä ennen atsimuuttikulman kääntöä ja oranssi katkoviiva kuvaa näytettä käännön jälkeen. Valon tulokulma on kulma tulevan valon ja näytteen pinnan normaalin välillä.

Vaikka pidikkeeseen vinoon kiinnitetyn näytteen avulla voidaan selittää näytteiden puuttuva 180° kääntösymmetria, on tällä teorialla myös heikkouksia. Edellä kuvatun kaltainen symmetria mitattiin vain niille kolmelle superhila-näytteelle, jotka muodostivat voimakkaimman SHG-signaalin. Puhtaiden bariumtitanaattinäytteiden SHG-maksimien eri arvo voisi selittyä vinoon kiinnitettyllä näytteellä.



Kuva 6.7 Näytteen BT-ST11 isotrooppisuusmittauksen tulos. Kuvaajasta nähdään, signaalin suuri vaihtelu atsimuuttikulmaa muutettaessa. Tulokulman täytyisi muuttua todella paljon, jotta signaalin vaihtelu selittyisi kokonaan tulokulman muuttumisella. Tätä voidaan arvioida vertailemalla eri tulokulmilla tehtyjä mittauksia.

Tämän teorian suurin heikkous huomataan kuitenkin tarkastelemalla intensiteetin vaihtelun suuruutta. Kuvassa 6.7 on esitetty näytteen BT-ST11 isotrooppisuusmittausten tulokset eri tulokulmilla. Jos oletetaan näytteen SHG-vasteen epäisotrooppisuuden johtuvan ainoastaan laserin tulokulman muuttumisesta näytettä käännettäessä, voidaan karkeasti arvioida kuinka vinossa näytteen täytyisi pidikkeessä olla. Kuvaajasta lukemalla nähdään, että 45° tulokulmalla mitatun signaalin minimi on suuruudeltaan hyvin lähellä 20° tulokulmassa mitatun signaalin maksimia. Näissä kahdessa mittauksen kohdassa todellisen tulokulman siis täytyisi olla lähes sama. Arvioidaan, että todellisen tulokulman muuttumisen pyöritettäessä täytyy tehdä merkittyihin tulokulmiin 20° eron. Tämä tarkoittaa, että näytteen täytyy olla kiinnitetty 10° vinoon. Näin merkitty 45° tulokulma muuttuu minimissään 35° tulokulmaksi ja 20° tulokulma kasvaa maksimissaan 30° tulokulmaksi. Näistä kahdesta mitattu signaali on likipitään sama.

Jos siis halutaan selittää mitatun signaalin suuruuden vaihtelu kokonaan näytteen tulokulman muuttumisella, täytyisi näytteen olla kiinnitetty pidikkeeseen 10° kulmaan. Tämä on kuitenkin niin suuri kulma, että näytteen vinouden pystyisi huomaamaan paljaalla silmällä. Lisäksi, jos näyte olisi 10° kulmassa metallirenkaitten välissä, täytyisi renkaiden etäisyyden x olla:

$$x = 10 \text{ mm} * \sin 10 \approx 1,7 \text{ mm} \quad (6.1)$$

Näytteistä nähdään kuitenkin selvästi, että väli on huomattavasti pienempi.

Jos tulokulma muuttuisi huomattavasti näytettä pyöritettäessä, täytyisi mittauksissa näkyä signaali myös nollan asteen tulokulmalla. Nollan asteen tulokulmalla mitattaessa ongelmana on kuitenkin kohinan suhteellisesti suuri osuus mitattavasta signaalista. Jos signaali normalisoidaan huippuarvolla, huomataan että suurimmat mitatut arvot saadaan kulmilla, joilla suurempien tulokulmien mittausten perusteella huipun tulisi sijoittua. Myös 180° päässä tästä on hieman keskimääräistä kohinaa korkeampia signaalin arvoja. Nämä signaalit ovat kuitenkin niin heikkoja, että niiden luotettava erottaminen kohinasta on mahdotonta käytetyllä mittaustarkkuudella. On myös täysin mahdollista, että kyseessä on ainoastaan yhteensattuma, sillä kohina on täysin satunnaista. Nollan asteen tulokulmalla tehdyn mittauksen korkein arvo tulkittaisiin kohinattomaksi signaalin huippuarvoksi, on se silti huomattavasti pienempi kuin vaadittu 10° tulokulma tuottaisi.

Voidaan siis perustellusti todeta, että kaikki mittauksissa havaittu signaalin epäisotrooppisuus ei ole peräisin tulokulman muuttumisesta näytettä pyöritettäessä.

6.5.2 Epäisotrooppinen signaali polarisaation aikaansaamana

Toinen tapa selittää näytteiden epäisotrooppisuus, jossa ei toistu 180° jaksoissa, on tutkittavassa superhilarakenteessa tapahtuva DC-polarisaation muutos. Superhilassa olevassa bariumtitanaatin ferroelektrisessä tetragonaalisessa faasissa on spontaani polarisaatiokomponentti kohtisuoraan hilakerrosten tasoa vastaan (z -suunta). Tämän lisäksi erot bariumtitanaatin ja strontiumtitanaatin hilavakioiden suuruuksissa aiheuttavat puristavia ja venyttäviä jännityksiä hiloihin kerrosten rajapinnoilla. Nämä jännitykset aiheuttavat bariumtitanaattikerrokseen spontaanin polarisaation lisäksi ylimääräisen polarisaation z -suunnassa. Tämä on seurausta bariumtitanaatin piezoelektrisestä luonteesta ja on yksi merkittävä tekijä bariumtitanaatti-strontiumtitanaatti-superhilan voimakkaassa SHG-vasteessa (Zhao et al. 1999c).

Superhilan kerrospaksuuden kasvaessa strontiumtitanaattikerrokseen muodostuu myös kerrosten tasossa oleva polarisaatiokomponentti (Lappalainen et al. 2008). Tämä komponentti voimistuu ja z -suuntainen polarisaatiokomponentti heikkenee strontiumtitanaattikerrosten keskusta kohden edettäessä (Johnston et al. 2005).

Edellä kuvattu muutos superhilarakenteen DC-polarisaatiossa saattaa vaikuttaa näytteen symmetriaryhmään ja siten sen taajuuskahdennetun signaalin atsimuuttiriippuvuuteen. Tällaisen muutoksen olemassaolosta ei kuitenkaan ole mitään suoria todisteita, ja sen havaitseminen vaatisi jatkotutkimuksia.

Näytteen pinnan tasossa oleva polarisaatiokomponentti siis voisi myös selittää näytteen SHG-signaalin muutoksen maksimista minimiin atsimuuttikulman 180° käännössä. Tämän teorian ongelmana on, että näytteistä tehdyt polarisaatiomittaukset eivät tue oletusta näytteen epäisotrooppisuudesta. Sisääntulopolarisaation 180°

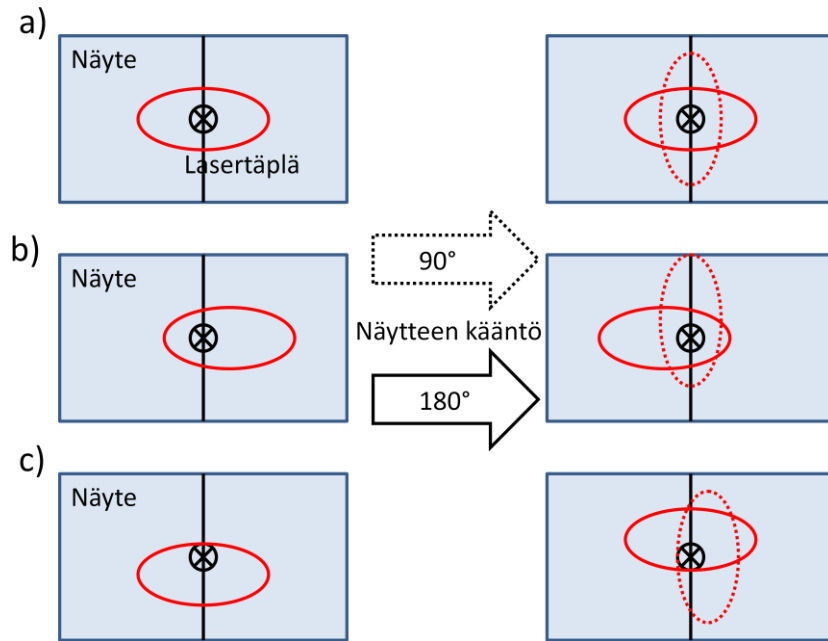
käännössä mitatut käyrät ovat hyvin symmetrisiä 90° käynnön suhteen. Tulokset siis eivät riipu polarisaation kääntösuunnasta kuten epäisotrooppisella aineella pitäisi tapahtua. Signaalien huippuarvojen pienet erot eivät mitenkään riitä selittämään taajuuskahdennetun signaalin suurta vaihtelua atsimuuttikulmaa muutettaessa. Nämä erot voivat hyvin aiheutua kohinan aiheuttamasta mittausepä-tarkkuudesta.

6.5.3 Epäisotrooppinen signaali epähomogeenisuuden aikaansaamana

Kolmas tapa selittää näytteestä mitattava epäisotrooppinen signaali on näytteen epähomogeenisuus. Edellisessä kappaleessa todettiin polarisaatiomittausten tukevan tulosta, että näytteet ovat isotrooppisia, tai ekvivalentteja isotrooppisen ryhmän kanssa taajuudenkahdennuksen suhteen. Näin ollen näytteistä mitattu epäisotrooppinen signaali täytyy olla selitettävissä tavalla, joka ei vaadi näytteen epäisotrooppisuutta. Koska näytteiden homogeenisuutta ei tutkittu työssä tarkasti, ei ole tietoa kuinka tasalaatuisia näytteet todellisuudessa ovat. Mikäli näytteet ovat epähomogeenisia taajuudenkahdennuksen suhteen, vaihtelee näytteestä saatava signaali laserin osumakohdasta riippuen.

Koejärjestelyä rakennettaessa pidettiin tarkasti huoli, että laserin osumakohta on aivan näytteen atsimutaalisen pyörityksen keskikohdassa, jotta osumakohta pysyisi aina samana. Koska lasersäde osuu näytteelle nollasta poikkeavassa tulokulmassa, ei lasertäplä näytteen pinnalla ole ympyrä vaan ellipsi. Tämän seurauksena lasertäplä peittää atsimuuttikulmasta riippuen eri alueen näytteen pinnasta. Näin epähomogeenisuuden aiheuttama ero signaalissa näkyy näytteiden atsimuuttikulmaa käännettäessä.

Jos lasersäde osuisi tarkasti näytteen pyörityksakselien keskipisteeseen, ei näytteen atsimutaalinen kääntö voi tuottaa mitatun kaltaista epäisotrooppista signaalia, joka muuttuu 180° käännössä. Tämän vuoksi on oletettava, että laserin osumakohta ei ole tarkasti toivotussa paikassa. Kuvassa 6.8 on esitetty, miten lasertäplän peittämä alue näytteen pinnassa muuttuu atsimuuttikulman käännössä, jos osumakohta on hieman sivussa joko atsimutaalisen tai tulokulman käännön pyörityksakselista.



Kuva 6.8 Kuvissa a-c on esitetty atsimutaalisen pyöryksen vaikutus lasertäplän peittämään alueeseen näytteen pinnalla. Musta pystyviiva kuvaa tulokulman kääntöakselia ja musta rasti atsimuuttikulman kääntöakselia. Oikean puolen kuvissa punaisella katkoviivalla on merkitty lasertäplän peittämä alue atsimuuttikulman 90° ja kiinteällä viivalla 180° käännön jälkeen. Kuvassa a) laserin osumakohta on optimaalinen. Kuvissa b) ja c) laserin osumakohta on sivussa tulokulman ja atsimuuttikulman kääntöakselin suhteen, vastaavassa järjestyksessä.

Kuvan 6.8 avulla nähdään että mitattu epäisotrooppisuuskäyrä on mahdollinen isotrooppiselle mutta epähomogeeniselle näytteelle, jos laserin osumakohta on vähänkin epätarkka. Näin voidaan myös hyvin selittää signaalin huippuarvon siirtyminen tulokulmaa muuttaessa.

Koska näytteiden epähomogeenisuudesta ei tehty tarkkoja mittauksia, ja on epätodennäköistä, että laserin osumakohta saatiin täysin optimaaliseksi mittaussjärjestelyä rakennettaessa käytössä olleilla menetelmillä, on syytä olettaa näytteiden epähomogeenisuuden vaikuttavan näytteiden näennäisesti epäisotrooppiseen signaaliin.

6.6 Suskeptiliteettitensorikomponenttien määrittäminen

Aineen epälineaarisista optisista ominaisuuksista tärkein on susceptibiliteettitensori. Kappaleessa 6.4 selvitettiin mittaustulosten avulla tutkittujen näytteiden pisteryhmää. Mittaustulosten perusteella osa susceptibiliteettitensorin komponenteista voitiin todeta nolaksi ja osa nolasta poikkeaviksi. Seuraavaksi pyritään mittaustulosten avulla

selvittämään näytteiden nollasta poikkeavien susceptibiliteettitensorikomponenttien suhteellisia suuruuksia. Kappaleessa 3.6 on esitetty teoreettinen perusta seuraavaksi tehtävälle analyysille.

Yhtälöt 3.44 ja 3.45 kertovat taajuuskahdennetun kentän polarisaatiokomponenttien suuruudet tulevan kentän avulla. Työn mittauksissa käytettiin näytteelle tulevana valona lineaarisesti polaroitua valoa, jonka polarisaatiotasoa käännettiin puolialtolevyn avulla. Tulevan valon polarisaatiokomponentit voidaan siten ilmaista muodossa

$$A_p(\omega) = E_{laser} \cos 2\theta_{WP}, \quad (6.2)$$

$$A_s(\omega) = E_{laser} \sin 2\theta_{WP}, \quad (6.3)$$

missä E_{laser} on lasersäteen sähkökentän amplitudi (sillä kenttä on p-polaroitu), ja θ_{WP} on aaltolevyn kiertokulma. Sijoittamalla nämä lausekkeet yhtälöihin 3.44 ja 3.45 saadaan seuraavat lausekkeet taajuuskahdennetun kentän komponenteille

$$E_p(2\omega) = \sin\theta [2\chi_{zzz} \sin^2\theta + \chi_{zxx} \cos^2\theta + \chi_{xxz} \cos^2\theta] E_{laser}^2 \cos^2 2\theta_{WP} \quad (6.4)$$

$$+ \sin\theta \chi_{zxx} E_{laser}^2 \sin^2 2\theta_{WP},$$

$$E_s(2\omega) = \sin\theta \chi_{xxz} E_{laser}^2 \cos 2\theta_{WP} \sin 2\theta_{WP}. \quad (6.5)$$

Lausekkeista huomataan, että molempien taajuuskahdennettujen kenttien riippuvuus tulevasta kentästä on samanlainen. Näin alkuperäisen kentän suuruuden neliö toimii ainoastaan normalisaatiotekijänä ja se jätetään jatkossa pois yhtälöistä.

Mittauksissa saadut taajuuskahdennetun signaalin arvot oletettiin verrannollisiksi taajuuskahdennetun kentän intensiteettiin. Mitatut arvot eivät siis suoraan vastaa $E_p(2\omega)$ ja $E_s(2\omega)$ arvoja vaan näiden normin neliöitä. Taajuuskahdennetun säteilyn intensiteettiin verrannolliset lausekkeet yhtälöistä 6.4 ja 6.5 johdettuna ovat siis

$$I_p(2\omega) = \left| \sin\theta [2\chi_{zzz} \sin^2\theta + \chi_{zxx} \cos^2\theta + \chi_{xxz} \cos^2\theta] \cos^2 2\theta_{WP} \right. \quad (6.4)$$

$$\left. + \sin\theta \chi_{zxx} \sin^2 2\theta_{WP} \right|^2,$$

$$I_s(2\omega) = \left| \sin\theta \chi_{xxz} \cos 2\theta_{WP} \sin 2\theta_{WP} \right|^2. \quad (6.5)$$

Jokainen tensorikomponentti on yleisessä tapauksessa kompleksiluku, eli ne täytyy ilmaista muodossa

$$\chi_{zzz} = \chi_{zzz}^{Re} + i\chi_{zzz}^{Im}, \quad (6.6)$$

missä yläindeksit Re ja Im viittaavat komponentin reaali- ja imaginaariosaan ja i on imaginaariyksikkö. Koska tensorikomponentit määritetään suhteellisina arvoina, voidaan yksi niistä valita puhtaasti reaaliseksi. Tässä työssä reaaliseksi valittiin

komponentti χ_{xxz} . Näin yhtälöt, joiden avulla komponenttien arvoja haetaan, saadaan muotoon

$$I_p(2\omega) = \left| \sin\theta [2\chi_{zzz}^{Re} \sin^2\theta + i2\chi_{zzz}^{Im} \sin^2\theta + \chi_{zxx}^{Re} \cos^2\theta + i\chi_{zxx}^{Im} \cos^2\theta + \chi_{xxz} \cos^2\theta] \cos^2 2\theta_{WP} + \sin\theta \chi_{zxx}^{Re} \sin^2 2\theta_{WP} + i\sin\theta \chi_{zxx}^{Im} \sin^2 2\theta_{WP} \right|^2, \quad (6.7)$$

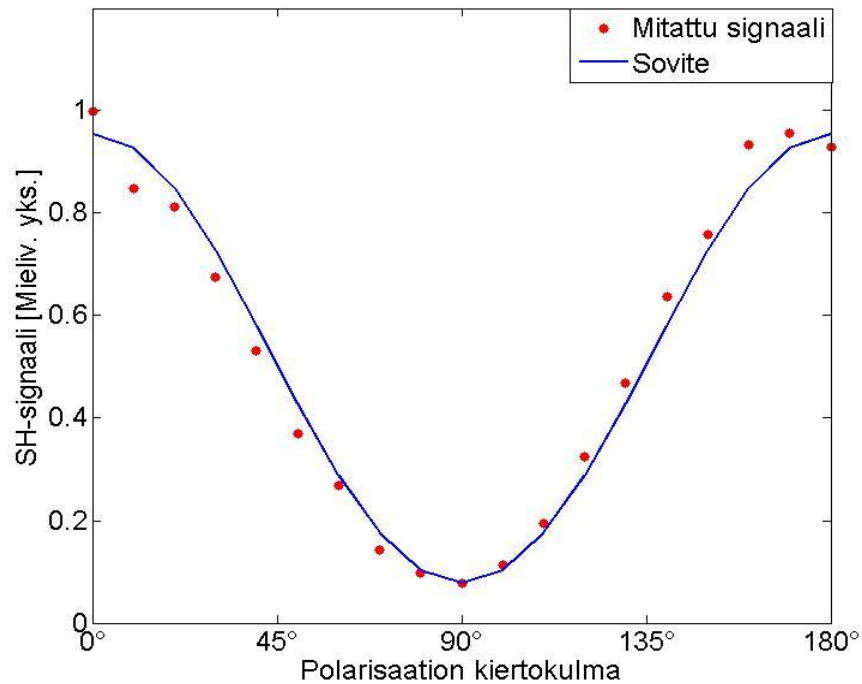
$$I_s(2\omega) = \left| \sin\theta \chi_{xxz} \cos 2\theta_{WP} \sin 2\theta_{WP} \right|^2. \quad (6.8)$$

Yhtälöstä 6.7 huomataan, että tensorikomponenttien χ_{xxz} ja χ_{zzz} riippuvuus puolialtolevyn kulmasta on identtinen. Tämä tarkoittaa sitä, että yhtälön mukainen sovitus p-polaroituun mittausdataan ei anna näille komponenteille yksikäsitteistä arvoa. Jos taas etsitään χ_{xxz} s-polaroidun datan avulla ja käytetään sitä vakiona toisessa sovituksessa, puuttuu normin sisältä reaalinen soviteparametri. Myös tämä johtaa yksikäsitteisen ratkaisun puuttumiseen. Näiden ongelmien takia päätettiin tutkia näytteellä syntyvän taajuuskahdennetun säteilyn kokonaisintensiteettiä.

Taajuuskahdennetun säteilyn kokonaisintensiteetti on s- ja p-polaroitujen komponenttien intensiteettien summa. Tälle saadaan lauseke yhdistämällä yhtälöt 6.7 ja 6.8

$$I_{tot}(2\omega) = \left| \sin\theta [2\chi_{zzz}^{Re} \sin^2\theta + i2\chi_{zzz}^{Im} \sin^2\theta + \chi_{zxx}^{Re} \cos^2\theta + i\chi_{zxx}^{Im} \cos^2\theta + \chi_{xxz} \cos^2\theta] \cos^2 2\theta_{WP} + \sin\theta \chi_{zxx}^{Re} \sin^2 2\theta_{WP} + i\sin\theta \chi_{zxx}^{Im} \sin^2 2\theta_{WP} \right|^2 + \left| \sin\theta \chi_{xxz} \cos 2\theta_{WP} \sin 2\theta_{WP} \right|^2. \quad (6.9)$$

Tämä on lopullinen yhtälö, jota käytettiin tensorikomponenttien arvojen määrittämiseksi. Yhtälö sijoitettiin s- ja p-polaroidun mittausdatan summaan käyttäen Matlab-ohjelmaa. Mallin sijoitus tehtiin pienimmän neliösumman menetelmällä (Bretscher 1995). Mittausdata ja siihen sijoitettu yhtälön 6.9 mukainen sovite pienimmän neliösumman määrittämällä parametreilla on esitetty kuvassa 6.9.



Kuva 6.9 Mittausdata ja sovite. Kuvaajassa on esitetty näytteellä syntyvä taajuuskahdennettu signaali tulevan valon polarisaation funktiona (punaiset täplät), sekä tähän dataan sijoitettu yhtälön 6.9 mukainen pienimmän neliösumman sovite (yhtenäinen sininen viiva).

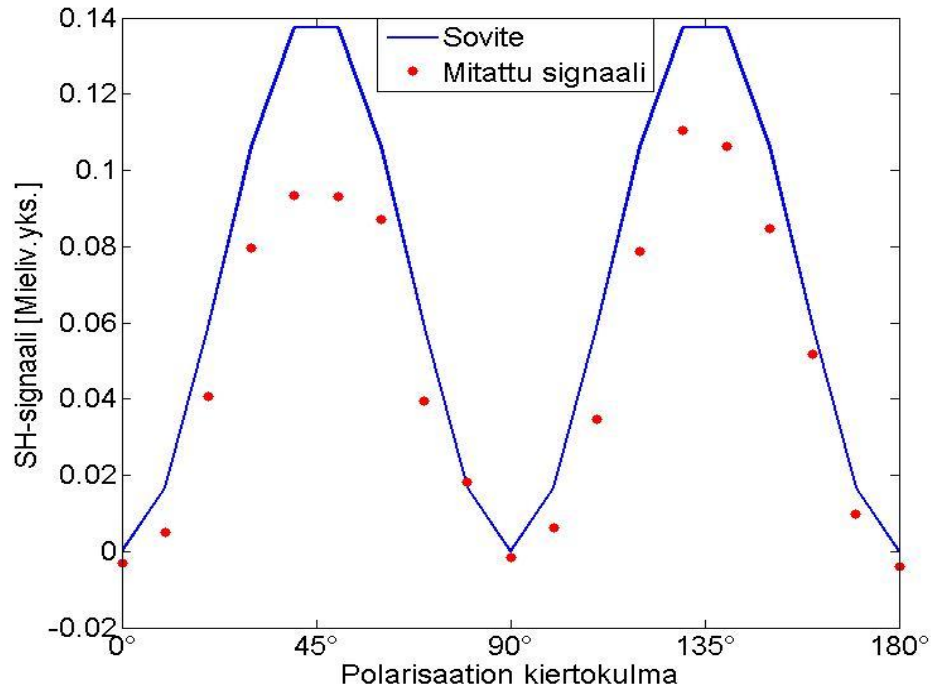
Pienimmän neliösumman menetelmällä määritetyt tensorikomponenttien arvot näytteelle on esitetty taulukossa 6.4

Taulukko 6.4 Kuvassa 6.9 esitetyn sovitteen tensorikomponenttien suhteelliset arvot komponentin χ_{xxz} arvolla normalisoituna.

Tensorikomponentti	Tensorikomponentin arvo
χ_{zzz}	1,85-i4,00
$\chi_{zxx} = \chi_{zyy}$	0,68+i0,29
$\chi_{xxz} = \chi_{xzx} = \chi_{yyz} = \chi_{yzy}$	1,00

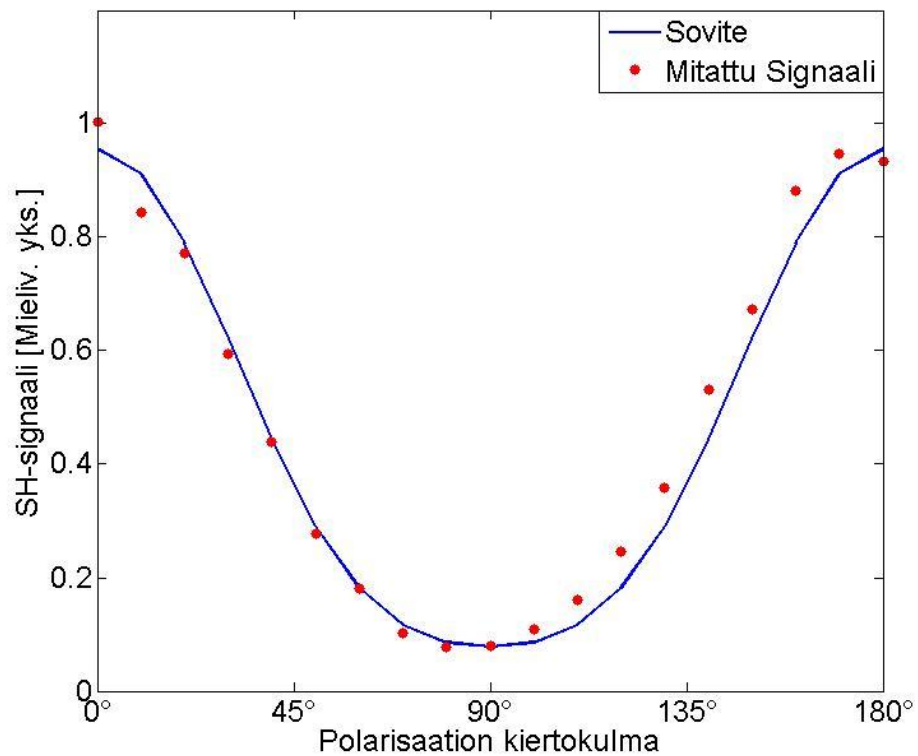
Läpinäkyvälle aineelle, kuten tutkitut näytteet olivat, tensorikomponenttien arvojen tulee olla reaalisia. Taulukosta 6.4 nähdään kuitenkin selvästi, että varsinkin χ_{zzz} komponentin imaginaariosa on selvästi nolasta poikkeava. Yksi selitys tälle on sovituksen saamiseksi tehdyt vahvat oletukset. Varsinkin taitekertoimen oletaminen 1:ksi saattaa vaikuttaa saatuihin parametreihin huomattavasti.

Lopuksi yhtälön 6.9 avulla määritetty komponentin χ_{xxz} arvo sijoitettiin vielä yhtälöön 6.8 ja verrattiin tulosta s-polaroituun mittausdataan. Tämä on nähtävillä kuvassa 6.10



Kuva 6.10 s-polaroituun dataan on sijoitettu teoreettinen yhtälö määritetyllä tensorikomponentin χ_{xxz} arvolla. Kuvaajasta nähdään selvästi, että määritetty tensorikomponentin arvo oli hieman liian suuri. Mitatun signaalin profiili vastaa kuitenkin hyvin teoreettisen lausekkeen muotoa.

Kuvasta 6.10 nähdään, että komponentin χ_{xxz} arvo olisi pitänyt olla hieman pienempi, jotta yhtälö olisi sopinut hyvin mitattuun dataan. Tämä saattaa osittain johtua siitä, että s- ja p-polaroidut taajuuskahdennetut signaalit mitattiin erillisesti. Mittausolosuhteet, kuten laserin teho, ovat siis voineet muuttua hieman mittausten välillä. Mittaukset tehtiin kuitenkin hyvin pienen ajan sisällä, joten on epätodennäköistä, että tämä vaikuttaa hyvin paljon. Todennäköisempi syy käyrän huonoon istuvuuteen mitattuun dataan on se, että p-polaroitu signaali oli huomattavasti s-polaroitua voimakkaampi. Tämä painottaa optimointimenetelmää hakemaan parametreja, jotka saavat sovituksen istumaan mahdollisimman hyvin lähelle p-polaroitua dataa. Teoreettinen yhtälö sovitettuna p-polaroituun dataan määritetyillä tensorikomponenttien arvoilla on esitetty kuvassa 6.11.



Kuva 6.11 *p*-polaroituun dataan on sijoitettu teoreettinen yhtälö määritetyillä tensorikomponenttien arvoilla. Kuvia 6.10 ja 6.11 vertaamalla huomataan, että käytetty menetelmä tensorikomponenttien arvojen selvittämiseksi painotti *p*-polaroitua dataa *s*-polaroitua enemmän. Tämän takia määritetyillä tensorikomponenttien arvoilla laskettu teoreettinen yhtälö sopii paremmin *p*- kuin *s*-polaroituun dataan.

Kuvasta 6.11 nähdään, kuinka määritetyillä tensorikomponenttien arvoilla laskettu teoreettisen yhtälön mukainen sovite kuvaa *p*-polaroitua dataa. Tämä on osoitus siitä, että *p*- ja *s*-polaroitujen datojen suuruuksien ero häiritsee käytettyä optimointimenetelmää. Sijoitukset dataan tulisi siis tarkempien tulosten saamiseksi tehdä toisistaan erillään, mikä ei tässä työssä onnistunut aiemmin kuvattujen ongelmien takia.

7. Yhteenveto

Työssä tutkittiin mittauksilla ferroelektristen nanorakenteiden epälineaarisia optisia ominaisuuksia. Tarkastelun kohteena oli neljä bariumtitanaatti/strontiumtitanaatti – superhilaräytettä, joissa syntyvä taajuuskahdennettu säteily mitattiin. Mittaustulosten avulla selvitettiin superhilarakenteen vaikutusta näytteiden taajuuskahdennettuun vasteeseen.

Mittauksia varten rakennettiin tarvittava optinen koejärjestely. Koska työn tavoitteena oli tutkia näytteiden ominaisuuksia laaja-alaisesti, pyrittiin koejärjestelystä tekemään mahdollisimman monipuolinen. Näytteelle tulevan lasersäteen tulokulmaa sekä detektorin mittauskulmaa voitiin muuttaa tietokoneen ohjauksella. Tulevan säteilyn polarisaatiosuuntaa muutettiin puolialtolevyä pyörittämällä. Myös tämä tapahtui tietokoneen välityksellä mahdollisimman suuren tarkkuuden saavuttamiseksi. Myös näytteen atsimuuttikulmaa sekä näytteellä syntyvän taajuuskahdennetun säteilyn mitattavaa polarisaatiokomponenttia voitiin muuttaa vaivattomasti. Näin koejärjestely tarjosi monipuoliset mahdollisuudet erilaisten mittausten tekemiseen.

Säteilyn lähteenä mittauksissa käytettiin pulssitettua infrapunalaseria, jonka aallonpituus oli 1064 nm. Näytteen jälkeen mitattiin taajuuskahdennettua säteilyä, jonka aallonpituus oli 532 nm. Näytteissä syntyvä taajuuskahdennettu signaali mitattiin useilla eri laserin tulokulmilla ja näytteen atsimuuttikulmilla. Sekä näytteelle tulevan että näytteessä syntyneen mitattavan valon polarisaatiota varioitiin puolialtolevyn ja polarisaattorien avulla. Taajuuskahdennettu signaali mitattiin oskilloskooppiin kytketyllä valomonistinputkella.

Mitattujen tulosten perusteella pääteltiin jaksollisen superhilarakenteen vaikuttavan voimakkaasti näytteiden epälineaarisiiin optisiin ominaisuuksiin. Vaikka toinen superhilar materiaaleista, strontiumtitanaatti, oli rakenteeltaan keskeissymmetrinen, tuotti superhilaräyte huomattavasti vastaavan paksuista puhdasta bariumtitanaattinäytettä voimakkaamman taajuuskahdennetun signaalin. Aiemmasta tutkimuksesta poiketen (Zhao et al. 1999) näytteistä saatavan taajuuskahdennetun signaalin voimakkuuden havaittiin kasvavan superhilar kerrospaksuuden kasvaessa.

Näytteiden epäisotrooppisuutta tutkittiin mittaamalla taajuuskahdennettu signaali atsimuuttikulman funktiona. Signaaleissa havaittiin huomattavaa vaihtelua atsimuuttikulman muuttuessa. Polarisaatiomittaukset eivät kuitenkaan tukeneet

mahdollisuutta näytteiden vahvasta epäisotrooppisuudesta. Epäisotrooppisen signaalin syntyyn löydettiin kolme mahdollista syytä: mittauksissa muuttuva tulokulma, näytteiden pinnan tasossa oleva polarisaatio sekä näytteiden epähomogeenisuus. Näistä näytteiden epähomogeenisuus vaikuttaa todennäköisimmältä vaihtoehdolta.

Polarisaatiomittausten avulla pyrittiin selvittämään, mihin avaruudelliseen pisteryhmään tutkittavat näytteet kuuluivat. Kaikki mittauksissa saadut tulokset tukivat sitä, että myös superhilanäyte kuuluu puhtaan bariumtitanaatin tavoin C4v –ryhmään.

Lopuksi työssä haettiin vielä toisen asteen susceptibiliteettitensorin komponenteille arvot sijoittamalla teoreettinen lauseke mittaustietoihin. Tensorikomponentit olivat teoreettisen lausekkeen vapaita sijoitusparametreja, jotka saivat kompleksiset arvot. Sijoitus tehtiin Matlab-ohjelmalla käyttäen pienimmän neliösumman menetelmää. Tästä mallista saatuja tensorikomponenttien arvoja verrattiin mittauksissa saatuihin tietoihin.

Tässä työssä tutkitut näytteet tarjoavat oivan jatkotutkimuskohteen, sillä tutkittavaa jäi vielä paljon. Erityisesti koejärjestelyä voisi yrittää muokata siten, että säteen osumakohta näytteelle olisi helpompi määrittää. Tämä antaisi paremman varmuuden siitä, että mittauksissa näytteiden epähomogeenisuus ei pääse vaikuttamaan tuloksiin. Myös näytteiden homogeenisuuden tarkka tutkiminen on tärkeää jatkotutkimuksia ajatellen, sillä epätietoisuus homogeenisuudesta aiheutti ongelmia tämänkin työn analyysissä. Vastaavasti tulokulman vaikutuksesta taajuuskahdennettuun signaaliin olisi syytä tehdä tarkempi mittaus.

Tarkempaa tutkimusta olisi syytä tehdä myös tämän työn, ja aiheesta aiemmin tehdyn tutkimuksen (Zhao et al. 1999) näytteiden eroista, sillä superhilan kerrospaksuuden vaikutuksen taajuuskahdennettuun signaaliin havaittiin näissä tutkimuksissa olevan täysin käänteinen. Mielenkiintoinen tutkimuskohde olisi myös superhilat, joissa barium- ja strontiumkerrokset eivät ole keskenään yhtä paksut, vaan toista materiaalia olisi näytteessä enemmän.

Lähteet

Abeles, B. & Tiedje, T. "Amorphous semiconductor superlattices" Phys. Rev. Lett. **51**, 2003–2006 (1983)

Armholt, P. "Heijastuskulmissa mittaava optinen mittalaite", Diplomityö, Tampereen Teknillinen Yliopisto 2010.

Armstrong, J. A. Bloembergen, N. Ducuing, J. & Pershan, P. S. "Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media" Phys. Rev. **127**, p. 1918, (1962)

Bihari, B., Kumar, J. Stauf, G.T., Van Buskirk, P. C. & Hwang, C. S. "Investigation of barium titanate thin films on MgO substrates by second-harmonic generation," *J. Appl. Phys.* **76**, no.2, pp.1169-1174, Jul 1994

Boulnois, J.L. "Lasers in Medical Science", London 1986, Springer London

Boyd, R. "Nonlinear optics," San Diego 2003, Academic Press.

Bretscher, O. "Linear Algebra With Applications", 3rd ed. Upper Saddle River NJ 1995, Prentice Hall

Franken, P.A., Hill, A. E., Peters, C. W. & Weinrich, G. "Generation of Optical Harmonics," Phys. Rev. Lett. **7**, 118-119 (1961).

Guyot-Sionnest, P. Chen, W. & Shen, Y.R. "General considerations on optical second-harmonic generation from surfaces and interfaces," Phys. Rev. B **33**, 8254-8263 (1986)

Hecht, E. "Optics," New York 1998, Addison-Wesley.

Helmersson, U., Todorova, S., Barnett, S.A., Sundgren, J.-E., Markert, L.C. & Greene, J.E. "Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness" J. Appl. Phys. **62**, 481 (1987)

Hiltunen, J., Lappalainen, J., Puustinen, J., Lantto, V. & Tuller, H.L. "Size-dependent optical properties of BaTiO₃ - SrTiO₃ superlattices," Opt. Express **16**, no. 11. 8219-8228. (2008)

Hiltunen, J., Seneviratne, D., Sun, R., Stolfi, M., Tuller, H. L., Lappalainen, J., & Lantto, V., "BaTiO₃--SrTiO₃ multilayer thin film electro-optic waveguide modulator," Appl. Phys. Lett. **89**, no. 24 (2006)

Hollas, J. M. "Modern Spectroscopy," USA 2004, John Wiley & Sons.

Johnston, K. Huang, X. Neaton, J.B. & Rabe, K. "First-principles study of symmetry lowering and polarization in BaTiO/SrTiO superlattices with in-plane expansion" Phys. Rev. B **71**, 100101 (2005)

Jungwirth, T., Atkinson, W. A., Lee, B. H. & MacDonald, A. H. "Interlayer coupling in ferromagnetic semiconductor superlattices" Phys. Rev. B **59**, 9818 (1999)

Kauranen, M., Maki, J.J. & Persoons, A. "Determination of second-order susceptibility components of chiral surfaces," Proc SPIE 2527, 328-337 (1995)

Kauranen, M., Verbiest, T., Maki, J. J. & Persoons, A. "2nd harmonic generation from chiral surfaces" J. Chem. Phys. **101**, 8193 (1994)

Kwei, G. H., Lawson, A. C., Billinge, S. J. L. & Cheong, S. W. "Structures of the ferroelectric phases of barium titanate", J. Phys. Chem. **97** (10), 2368-2377, (1993)

Lines, M. & Glass, A. "Principles and applications of ferroelectrics and related materials", Oxford 1979, Clarendon Press

Lu, H. A., Wills, L. A., Wessels, B. W., Lin, W. P., & Wong, G. K. "Second-harmonic generation of poled BaTiO₃ thin films," Appl. Phys. Lett. **62**, no. 12, 1314 (1993)

Maiman, T. "Stimulated Optical Radiation in Ruby," Nature **187**, 493-494 (1960).

Maki, J. J., Kauranen, M. & Persoons, "Surface second-harmonic generation from chiral materials" A. Phys. Rev. B **51**, 1425 (1995)

Miller, R.C. "Optical Harmonic Generation in Single Crystal BaTiO₃," Phys. Rev. **134**, no. 5A, A1313 (1964)

N. Bloembergen, N. "Nonlinear optics – Past, Present, and Future," IEEE, J. Quantum Elect. **6**, 876-880 (2000)

Nakhmanson, S.M., Rabe, K.M., & Vanderbilt, D., "Polarization enhancement in two- and three-component ferroelectric superlattices," Appl. Phys. Lett. **87**, no. 10 (2005)

Neaton, J.B., & Rabe, K.M. "Theory of polarization enhancement in epitaxial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices," Appl. Phys. Lett. **82**, no. 10, 1586 (2003)

Okazaki, A. and Kawaminami, M "Lattice constant of strontium titanate at low temperatures" Mater. Res. Bull. **8**, 545 (1973)

Rotter, L.D., Kaiser, D.L., & Vaudin, M. D. "Anomalous second harmonic generation in BaTiO₃ thin films," Appl. Phys. Lett. **68**, no. 3, 310 (1996)

Sai-Halasz, G. A., Tsu, R. & Esaki, L. "A new semiconductor superlattice" Appl. Phys. Lett. **30**, 651 (1977)

Scott, J. F., Jiang, A. Q., Redfern, S. A. T., Zhang, M. & Dawber, M. , "Infrared spectra and second-harmonic generation in barium strontium titanate and lead zirconate-titanate thin films: "Polaron" artifacts," J. Appl. Phys. **94**, no.5, pp.3333-3344, (2003)

Scott, J.F. "Ferroelectric Memories", Germany 2000, Springer-Verlag

Setter, N., Damjanovic, D., Eng, L., Fox, G., Gevorgian, S., Hong, S., Kingon, A., Kohlstedt, H., Park, N.Y., Stephenson, G.B., Stolitchnov, I., TagansteV, A.K., Taylor, D.V., Yamada, T. & Streisser, S. "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications," J. Appl. Phys. **100**, no. 5 (2006)

Shen, Y.R. "Nonlinear optical studies of surfaces," App. Phys. A Mater. **59**, 541-543 (1994)

Shen, Y.R. "The Principles of Nonlinear Optics," USA 1984, John Wiley & Sons, Inc.

Svelto, O. "Principles of Lasers," New York 1998, Springer Science

Tagantsev, A.K., Sherman, V.O., Astafiev, K.F., Venkatesh J. & Setter, N. "Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications," J. Electroceram **11** (2003)

Tsurumi, T., Ichikawa, T., Harigai, T., Kakemoto, H. & Wada, S. "Dielectric and optical properties of BaTiO₃/SrTiO₃ and BaTiO₃/BaZrO₃ superlattices," J. Appl. Phys. **91**, no. 4, 2284-2289 (2002)

Turner, R. C., Fuierer, P. A., Newnham, R. E. & Shrout, T. R. "Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: A review " Appl. Acoust. **41**, 299 (1994)

Whatmore, R. W., Patel, A., Shorrocks, N. M. & Ainger, F. W. "Ferroelectric materials for thermal IR sensors. State-of-the-art and perspectives" Ferroelectrics **104**, 269–83 (1990)

Wu, H.D., Harsh, K.F., Irwin, R.S., Zhang, W., Mickelson, A.R. & Lee, Y.C. "MEMs designed for tunable capacitors," IEEE Microwave Theory Tech. Symp 127-129 (1998)

Xuan, L., Pan, S., Chen, Z., Wang, R., Shi, W., & Li, C. "Second-harmonic generation in BaTiO₃ films doped with cerium," Appl.Phys. Lett. **73**, no. 20, 2896 (1998)

Yashar, P. Barnett, S.A., Rechner, J. & Sproul, W.D. "Structure and mechanical properties of polycrystalline CrN/TiN superlattices." J. Vac. Sci. Technol. A **16** 5, pp. 2913–2918. (1998)

Young, H., Freedman, R. "University Physics", USA 1983, Addison-Wesley

Zhao, T. Chen, F., Lu, H., Yang, G., & Chen, Z., "Laser molecular-beam epitaxy and second-order optical nonlinearity of BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices," Science in China Series A: Mathematics **43**, no. 7, 760-766 (2000) c

Zhao, T., Chen, Z., Chen, F., Lu, H. Yang, G. & Cheng, H. "Electrical and optical properties of strongly reduced epitaxial BaTiO_{3-x} thin films," Appl. Phys. Lett. **77**, no. 26, 4338 (2000) a

Zhao, T., Chen, Z., Chen, F., Shi, W., Lu, H., & Yang, G., "Enhancement of second-harmonic generation in BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices," Phys. Rev. B **60**, no. 3 (1999)

Zhao, T., Lu, H., Chen, F., Yang, G., & Chen, Z. "Stress-induced enhancement of second-order nonlinear optical susceptibilities of barium titanate films," J. Appl. Phys. **87**, no. 10, 7448, (2000)